

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

René RANC

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE D'ADSORPTIONS
PHYSIQUES ET CHIMIQUES PAR L'OXYDE DE NICKEL.
MÉCANISME DE L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE
AU CONTACT DE L'OXYDE DE NICKEL.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Mars 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE

Président

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

E. ROTH

} Examinateurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

René RANC

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE D'ADSORPTIONS
PHYSIQUES ET CHIMIQUES PAR L'OXYDE DE NICKEL.
MÉCANISME DE L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE
AU CONTACT DE L'OXYDE DE NICKEL.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Mars 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE

Président

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

E. ROTH

} Examinateurs



UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER,
MOUSSA, JAFFARD, Henri EYRAUD, DOUIN.

Doyen.

M. BRACONNIER Jean

Assesseur.

M. MESNARD

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
VIRET	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire.

MM. PERES
 MESNARD
 GRANDMONTAGNE
 BOIDIN
 BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHNER
 PAVANS de CECCATTY
 DUFAY Maurice
 MERLIN
 FRAISSE

Physiologie
 Electronique
 Physique
 Botanique
 Minéralogie
 Physique Nucléaire
 Chimie Organique
 Chimie Industrielle
 Zoologie
 Physique de l'Atmosphère
 Chimie Analytique
 Mathématiques.

Professeurs sans Chaire.

MM. GAUME
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DEPRAZ
 FERON
 LAFORGUE
 DAVID Louis
 GAUTHIER Jean
 LEGAY
 UZAN
 CHENEVOY

Physique
 Physique Nucléaire
 Chimie
 Physique Nucléaire
 Mathématiques
 Physique
 Géologie Générale
 Chimie
 Zoologie Expérimentale
 Physique S. P. C. N.
 Géologie Appliquée.

Maîtres de Conférences.

Mle MAITROT
 MM. CHANEL
 ASCH
 GINET
 MAURY
 MICHEL
 Mme ERICSON
 MM. GEVIN
 PONASSE
 MARTEL
 CHERY
 LEFEBVRE
 d'INCAN
 PERNET
 Mle GAUTHERON

Physique
 Psychophysiologie
 Physique
 Zoologie
 Mathématiques
 Minéralogie
 Physique Générale
 Géologie Générale
 Mathématiques
 Mécanique
 Physique
 Mathématiques
 Physique
 Mathématiques
 Chimie Biologique.

Maîtres de Conférences (suite).

MM. BERGEON
MATHIEU
LUBET
DUCET
ERBEIA
DESCOTES
PICARD

Physique C. S. U.
Mécanique des Fluides
Physiologie
Biologie Végétale
Physique
Chimie Organique
Mathématiques.

Maître de Conférences adjoint
Chimie.

M. PIERRON

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal.

M. BURNET

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTRE

Membre correspondant de l'Institut
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

En hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553208_0001

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TEICHNER

En témoignage de ma gratitude.

A la mémoire de ma mère

A mon père

A ma femme.

Le présent travail a été effectué de 1957 à 1962 au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur TEICHNER notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches et pour les judicieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de nos résultats.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur ROTH, Chef du Service des Isotopes Stables du Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY, à Monsieur DIRIAN, Chef de Section à ce service et à Monsieur RAVOIRE qui ont témoigné à notre égard une constante attention.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD qui a bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Le concours de nos camarades de Laboratoire nous a été précieux en maintes occasions et il nous est agréable de leur dire ici notre amicale gratitude.

INTRODUCTION

La vitesse d'évolution d'un phénomène chimique peut être accrue par action de la chaleur. Mais le plus souvent, dans le cas d'une réaction exothermique, la température ne peut être augmentée sans limite sous peine de voir réduire le degré de la transformation. D'autre part, une activation thermique est toujours accompagnée d'une dépense d'énergie. Aussi fréquemment, l'intervention d'un catalyseur s'impose.

La catalyse de contact offre très souvent sur les autres procédés d'activation des systèmes réactionnels les avantages suivants :

- Elle permet d'effectuer la réaction à une température plus basse, pour laquelle les rendements théoriques et pratiques sont plus élevés pour la majorité des réactions exothermiques et la décomposition éventuelle des individualités chimiques instables moins prononcée.

- Elle accroît la sélectivité de la transformation.

- Elle demeure la seule solution efficace dans certains cas pour lesquels ni l'activation thermique ou photochimique, ni la catalyse homogène n'ont permis jusqu'à présent d'aboutir au même résultat.

C'est un problème de catalyse de contact qui constitue l'objet de ce travail. La réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène se produit facilement à haute température. Cependant, de nombreux oxydes métalliques initient cette réaction à des températures modérées. Certains d'entre-eux, tel l'oxyde de nickel utilisé dans cette étude, présentent une activité catalytique notable dès la température ambiante.

De nombreuses techniques expérimentales doivent être mises en oeuvre pour déterminer le mécanisme d'une réaction de catalyse hétérogène. Pour l'oxydation catalytique envisagée ici les études suivantes

ont été effectuées.

- Etude de la chimisorption des réactifs et du produit de la réaction tant du point de vue cinétique que du point de vue de l'équilibre d'adsorption (1).

- Etude des propriétés électriques du catalyseur placé sous vide, mis en contact avec l'une des espèces du système réactionnel ou avec un mélange des réactifs (2).

- Etude calorimétrique de l'adsorption et des interactions entre les réactifs adsorbés (3).

- Etude des spectres d'absorption infrarouge. transmis par une pastille de catalyseur, au cours de l'adsorption et de la réaction (4).

- Etude cinétique de la réaction.

L'ensemble de ces études peut être éventuellement complété par l'utilisation de catalyseurs modifiés par incorporation au réseau d'ions étrangers hétérovalents.

Une partie de ces investigations est rapportée dans ce mémoire. Après la description, dans le Chapitre I, des techniques expérimentales employées et de la méthode de préparation du catalyseur, le Chapitre II traite des mesures de surface spécifique. Les résultats cinétiques relatifs à la chimisorption et à la réaction sont développés dans les Chapitres III et IV. Enfin quelques études complémentaires font l'objet du Chapitre V. Un mécanisme réactionnel possible, fondé sur l'ensemble de tous les travaux sur ce sujet, est proposé.

CHAPITRE I

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

L'adsorption physique du krypton à basse température (-195°C), ainsi que la chimisorption à température ambiante de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique par l'oxyde de nickel ont été étudiées au moyen de la technique gravimétrique. La balance utilisée, du type McBAIN (5), allie à sa sensibilité élevée ($1/100$ mg), l'obtention facile de faibles pressions (10^{-6} mm Hg) indispensables à l'élaboration du catalyseur et à la décontamination de sa surface de toute trace de gaz ou vapeurs adsorbés. Le même dispositif, légèrement modifié, a été utilisé pour l'étude de la réaction catalytique. La détermination des propriétés électriques de l'oxyde de nickel a été effectuée, en cours de réaction, à l'aide d'une cellule de mesure de résistance des poudres mise au point par ARGHIROPOULOS (6).

A - Balance McBAIN pour l'étude de l'adsorption.

Ce dispositif, représenté sur la Figure 1, a déjà été décrit, notamment par MARCELLINI (7). Une nacelle en quartz ou en pyrex est suspendue au moyen d'un fil de quartz à l'extrémité d'un ressort de silice maintenu à température ambiante. En mesurant avec précision la variation d'allongement du ressort, il est possible, à l'aide d'un étalonnage préalable, d'en déduire la variation correspondante du poids de l'échantillon. La gaine entourant la nacelle peut être disposée dans un vase Dewar, un bain thermostatisé ou un four et soumise à une gamme étendue de températures. Celles-ci sont repérées par un thermocouple situé au voisinage immédiat de

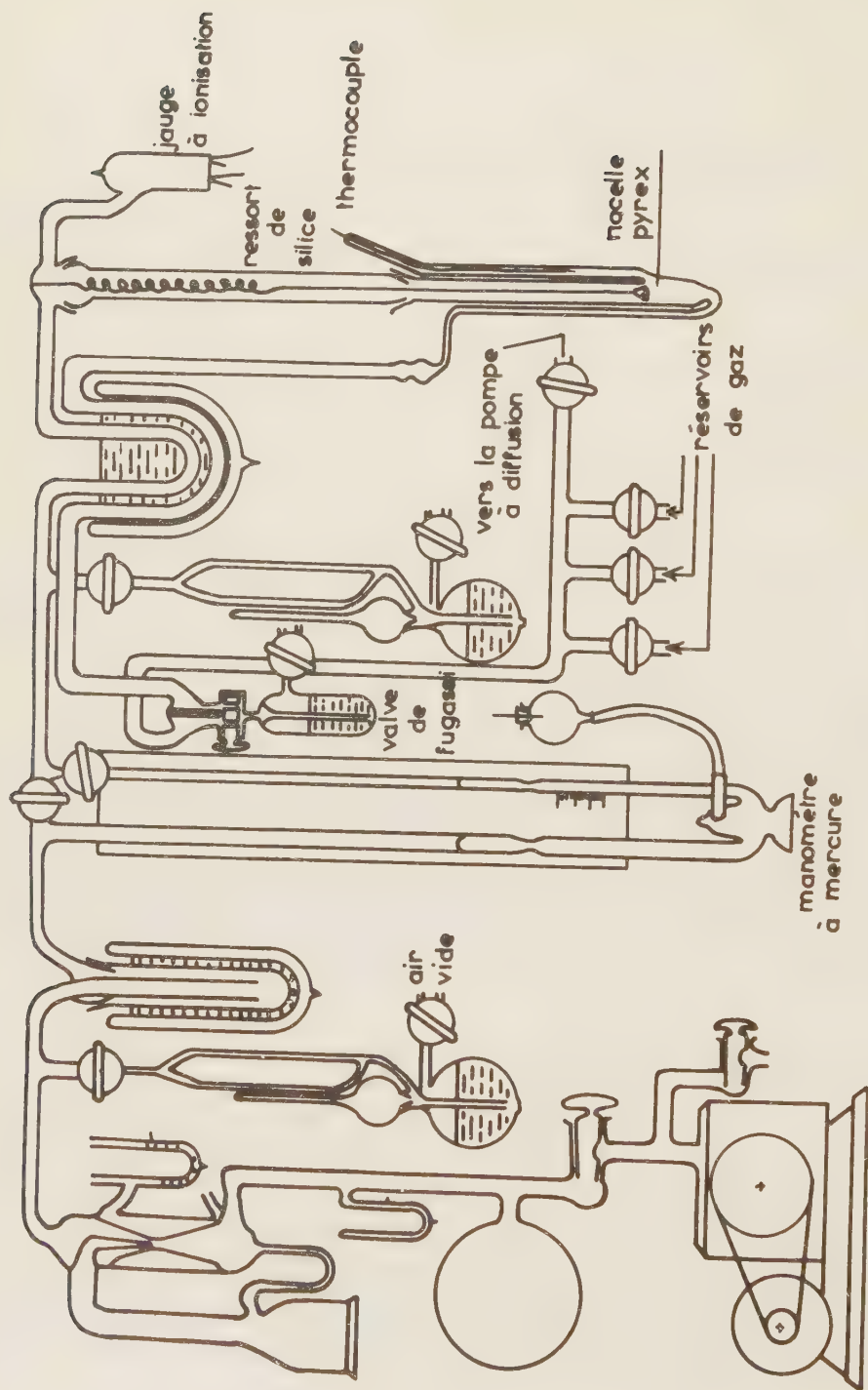


Fig. 1

Appareil de thermogravimétrie et d'adsorption
à ressort de silice selon McBain

la nacelle. Des appareils de production et de mesure de vide complètent le dispositif.

B - Appareillage d'étude de la réaction.

La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone s'accompagne, à volume constant, d'une diminution de pression. Dans le cas d'un mélange réactionnel stoechiométrique, la pression finale est sensiblement nulle ou égale aux $2/3$ de sa valeur initiale, suivant que le gaz carbonique est, ou non, piégé à l'aide d'un bain d'azote liquide. La mesure des variations de pression en fonction du temps dans une enceinte réactionnelle thermostatisée permet donc l'étude cinétique de cette réaction. En associant cette technique à la thermogravimétrie, il est également possible de suivre l'évolution pondérale du catalyseur pendant son élaboration et éventuellement pendant la réaction catalytique.

La réaction a été effectuée en système statique sous une pression maximale de 3,5 mm Hg. L'appareillage, précédemment décrit, a été modifié par adjonction, au voisinage du catalyseur, d'un piège à azote liquide, visant à éliminer le gaz carbonique engendré (Figure 2).

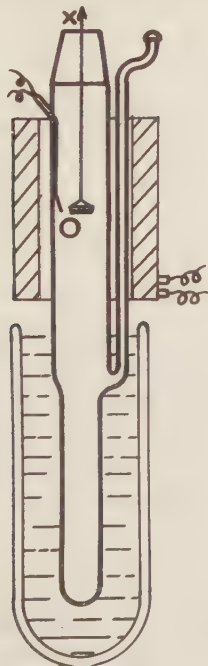


Figure 2.

Dans ces conditions, il ne semble pas que le phénomène de diffusion puisse intervenir.

Le calcul rigoureux de la vitesse de diffusion du gaz carbonique est délicat car il faut tenir compte de deux phénomènes : diffusion gazeuse ordinaire et diffusion thermique.

La diffusion thermique, provoquée par l'existence d'un gradient de température dans un mélange gazeux, tend à augmenter la concentration des molécules les plus lourdes dans les parties froides du système. Dans le cas envisagé ici, elle crée un flux de gaz carbonique en direction du piège. Afin de calculer une vitesse minimale de diffusion, il est possible, pour simplifier le calcul, de négliger ce phénomène qui, par ailleurs est généralement peu important.

La diffusion gazeuse ordinaire se produit lorsque, dans un mélange gazeux, s'établit un gradient de concentration. La seconde loi de Fick appliquée à la diffusion du gaz carbonique suivant l'axe du tube entourant la nacelle (Ox) s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(c) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

en désignant par D la constante de diffusion et par c et f(c) la concentration en CO₂ et la vitesse de production du CO₂ au voisinage de la nacelle.

En supposant une relation linéaire entre f(c) et c (c'est-à-dire une réaction du premier ordre), il est possible de résoudre l'équation différentielle en fixant certaines conditions limites. La solution générale est relativement compliquée et difficile à utiliser pratiquement.

Par contre, un calcul simple mais seulement approché, peut être effectué en admettant que la concentration en gaz carbonique est presque constante au voisinage de la nacelle. Cette hypothèse est justifiée en considérant le système réactionnel pendant un intervalle de temps étroit. La loi de Fick se réduit alors à l'équation :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

et la distance moyenne parcourue par les molécules de gaz carbonique pendant le temps t, suivant les deux directions de l'axe Ox, est : (8)

$$\Delta x^2 = 2 D t$$

Les coefficients de diffusion des mélanges O₂-CO₂ et CO-CO₂, sous 760 mm Hg et à 0°C, sont respectivement 0,139 et 0,137 cm².sec⁻¹ (9). Dans le domaine de validité de la loi des gaz parfaits, ces grandeurs sont proportionnelles à la puissance 3/2 de la température à pression constante, et varient linéairement avec l'inverse de la pression à température constante. Pour le mélange CO₂ - (CO + 1/2 O₂) sous 3,5 mm Hg et à 20°C, la valeur calculée pour D est de 33 cm².sec⁻¹ environ. En la reportant dans l'expression précédente, celle-ci devient :

$$\Delta x^2 = 66 t$$

En particulier, pendant une seconde, la distance moyenne parcourue par des molécules de CO₂ initialement au voisinage de la nacelle, suivant les deux directions de l'axe Ox est de 8 cm. Etant donné l'ordre

de grandeur élevé de ce déplacement, il semble logique de conclure qu'après la désorption du gaz carbonique du solide, son élimination du voisinage du catalyseur est pratiquement instantanée et sa condensation peut intervenir rapidement. Aussi le phénomène de diffusion gazeuse ne paraît pas pouvoir limiter la vitesse de la réaction d'oxydation. Par ailleurs, l'intervention de la diffusion thermique ne peut qu'accroître la vitesse de condensation de CO_2 qui, pour une réaction durant quelques heures, ne peut constituer le phénomène le plus lent. Ces conclusions ont été confirmées par quelques expériences réalisées avec une introduction rapide du mélange réactionnel (Chapitres IV et V). Dans ces conditions, la vitesse de réaction est accrue, par suite de l'échauffement du catalyseur. La pression dans l'enceinte réactionnelle n'est plus mesurable cinq minutes après la fin d'injection du mélange ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$), ce qui montre que la vitesse de condensation du gaz carbonique peut être très élevée, si sa vitesse de production est elle-même très grande.

ROGINSKY et TSELLINSKAYA (10), KEIER et CHIZHIKOVA (11), ont utilisé le même appareillage et, dans des conditions expérimentales analogues, ont conclu à la rapidité du phénomène de diffusion.

WINTER (12) a également employé un dispositif statique, un peu différent de celui décrit plus haut. L'enceinte réactionnelle, d'un volume de 30 à 80 ml, est reliée par un tube d'un cm de diamètre, en partie immergé dans un piège à carboglace, au capillaire d'entrée de la chambre à ionisation d'un spectrographe de masse. En se basant sur des résultats obtenus au cours d'expériences d'échange isotopique, WINTER admet que la diffusion gazeuse, de l'enceinte réactionnelle au capillaire, est très rapide dans le domaine de pression 10 - 90 mm Hg.

Afin d'étudier l'influence du gaz carbonique sur la cinétique de la réaction, l'azote liquide (-195°C), fluide réfrigérant habituellement employé, a été remplacé, dans quelques expériences, par un mélange acétone-carboglace (-78°C), ou par un bain d'isopentane maintenu à une température intermédiaire entre -195°C et -78°C . Le cryostat utilisé (Figure 3) pour réaliser ces derniers essais, a été mis au point et décrit par PERIO, GAUGUET et PIEKARSKI (13). Il se compose d'un vase Dewar calorifugé et fermé de façon étanche par un couvercle en plexiglass. Ce couvercle comporte une soupape de sécurité incluse dans un bouchon amovible permettant le réapprovisionnement éventuel en azote liquide du Dewar au cours d'une manipulation. Sur un autre orifice du couvercle, est adapté le tube de sortie du gaz. L'azote bouillant est prélevé au niveau supérieur du Dewar et remis en équilibre avec le liquide par circulation dans un

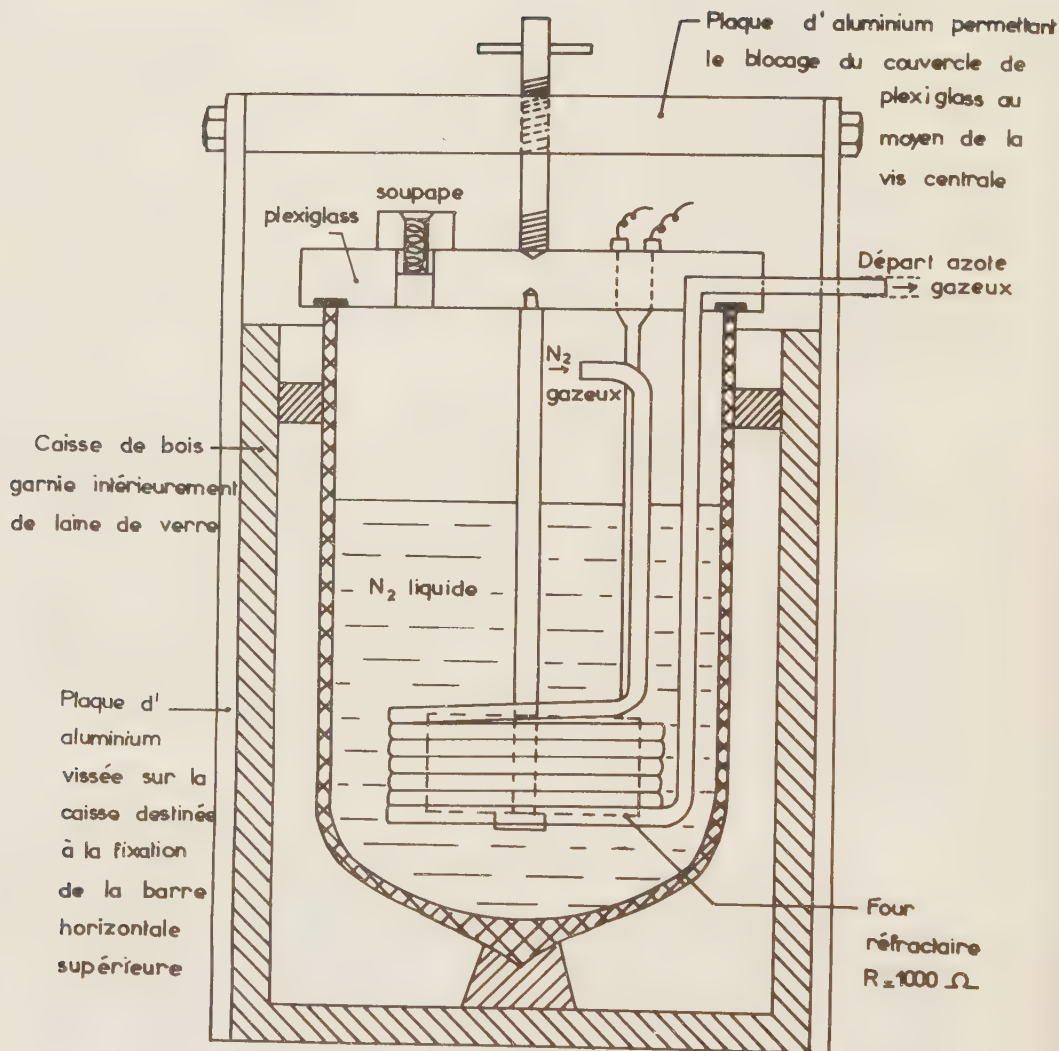


Fig. 3
CRYOSTAT

serpentin de cuivre, l'extrémité du serpentin étant reliée à l'orifice de sortie. Le débit du gaz est réglé par dissipation de chaleur, au moyen d'une résistance, au sein de l'azote liquide. Par un conduit isolant très court, constitué par un tube de polychlorure de vinyle entouré de laine de verre souple et d'amiante, le gaz froid est dirigé vers un deuxième serpentin de cuivre immergé dans un bain d'isopentane. Suivant le débit d'azote, il est possible de réaliser des températures variées pouvant être maintenues constantes à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ près pendant quelques heures.

C - Cellule d'étude de la conductivité électrique des poudres.

L'échantillon à étudier est placé dans une petite cavité en pyrex dont le fond est constitué par une électrode de platine. Solidaire d'une ampoule de verre scellée après remplissage avec du mercure, jouant le rôle de lest, une seconde électrode de platine peut coulisser et venir s'appliquer sur la poudre à l'intérieur de la cavité en exerçant une pression constante égale à 1 kgf/cm^2 . Sur chacun des disques de platine sont soudés électriquement deux fils de chromel-alumel pouvant servir de thermocouples ou de conducteurs pour la mesure des résistances. Celle-ci est effectuée au moyen d'un ISO R METRE LEMOUZY dans le domaine $10^5 - 10^{14}\ \Omega$ et d'un pont LEEDS et NORTHRUP pour des valeurs inférieures à $10^5\ \Omega$. Il est possible de réaliser dans cette cellule un vide assez poussé (10^{-6} mm Hg) ou des atmosphères contrôlées.

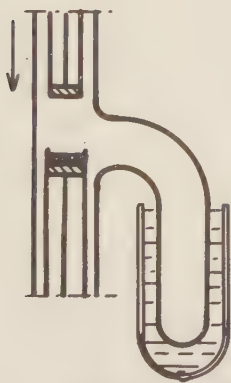


Figure 4

Au cours de la réaction d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone sous faible pression, des mesures simultanées de résistance et de pression ont été effectuées avec cet appareil. Pour ces expériences, la cellule originale a été modifiée par adjonction d'un tube latéral de gros diamètre immergé dans l'azote liquide (Figure 4) et ayant pour but de condenser le gaz carbonique.

2 - MATIERES PREMIERES.

A - Oxyde de nickel

L'oxyde de nickel s'obtient aisément par dissociation thermique d'un sel de nickel tel que le sulfate ou le nitrate. Cependant, le départ des dernières traces d'anions nécessite un chauffage à température élevée, ce qui conduit à un oxyde fritté de faible surface spécifique et d'activité catalytique réduite.

L'oxydation superficielle de films de nickel conduit également à l'oxyde. Mais il semble qu'à quelques exceptions près, il existe peu d'analogie de structure et de texture entre les masses de contact industrielles contenant l'oxyde de nickel comme phase active et ces films d'oxyde.

Par contre, il est possible de préparer l'oxyde de nickel très actif par décomposition thermique de l'hydroxyde à température modérée (200°C) sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) (7) (14). L'hydroxyde de nickel pulvérulent, de couleur vert pâle, est obtenu à l'état très pur, en traitant la solution de nitrate de nickel par l'ammoniaque en excès. La base volatile est éliminée par entraînement à la vapeur d'eau et l'hydroxyde précipite (15). Il est séché à 60°C et conservé sous vide. La teneur en eau correspond à la composition $\text{NiO}, 1 \text{ H}_2\text{O}$.

Dans toutes les expériences effectuées, l'hydroxyde a été décomposé à 200°C sous 10^{-6} mm Hg. Il donne alors naissance à un solide jaune-vert de composition $\text{NiO}, 0,16 \text{ H}_2\text{O}$. Malgré la déshydratation incomplète, ce solide pulvérulent se révèle isolant aux mesures de conductibilité électrique (résistivité supérieure à $10^{12} \Omega \text{ cm}$). Comme la déshydratation obéit à la loi cinétique d'ordre 2/3 fondée sur l'hypothèse de MAMPEL (16), il y a alors lieu d'admettre que la fraction non déshydratée de l'hydroxyde se trouve au coeur des grains poreux d'oxyde. A température

ambiante, une pression d'oxygène de 10^{-3} mm Hg suffit à transformer ce solide en oxyde noir contenant un excès d'oxygène, semi-conducteur du type p.

B - Réactifs gazeux

Le krypton, l'hélium, l'oxygène, le gaz carbonique sont fournis par la Société L'AIR LIQUIDE, en ampoules pyrex scellées d'un litre pouvant être munies du dispositif dit "à marteau magnétique". L'analyse de ces gaz donne la composition suivante :

krypton : moins de 1 % xénon, autres impuretés ≤ 50 ppm.

hélium : traces de néon, au moins 99,997 % d'hélium.

oxygène épuré : traces d'argon.

gaz carbonique épuré : teneur en humidité ≤ 20 mg/m³.

L'oxyde de carbone épuré est livré en tube métallique d'un litre de capacité sous pression maximale de 100 atmosphères. Ces bouteilles, équipées d'un pointeau très sensible, sont utilisables sans manodétendeur. L'analyse du gaz, effectuée par le fournisseur, donne la composition suivante : CO : 99,5 %, N₂ : 0,2 %, H₂ : 0,02 % , O₂ : 0,02 %, H₂O vap. : 170 ppm.

Le mélange 2 CO + O₂ est préparé à partir de proportions convenables des gaz purs.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES SURFACES SPÉCIFIQUES PAR ADSORPTION DE KRYPTON

Parmi les nombreuses techniques de mesure des surfaces spécifiques, la plus satisfaisante pour des solides finement divisés ou poreux, semble être la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (17). A partir de l'isotherme d'adsorption d'un gaz, à une température voisine de son point de liquéfaction, cette méthode permet la détermination du volume de gaz v_m adsorbé en couche unimoléculaire à l'aide d'une transformée linéaire valable dans le domaine de pression relative 0,05-0,35. De la connaissance de l'aire occupée par une molécule adsorbée, se déduit immédiatement la surface spécifique.

Cette méthode a été développée sous diverses formes qui diffèrent entre-elles par la nature de l'adsorbat (azote, argon, krypton, éthylène notamment) et par la technique des mesures. Nos déterminations de surface spécifique ont été effectuées gravimétriquement en employant le krypton comme adsorbat.

Ce gaz a été utilisé dans ce but, pour la première fois, en 1945 par BEEBE, BECKWITH et HONIG (18). En plus de son inertie chimique totale, il présente l'avantage d'une faible tension de vapeur (2 mm environ à 78° K), ce qui permet la mesure volumétrique des faibles surfaces. Le krypton a été très employé par la suite, notamment par HAUL (19), ROSENBERG (20), SING et SWALLOW (21).

Cependant, en 1959, MALDEN et MARSH (22), puis en 1961 THOMAS (23) observant parfois des anomalies dans la transformée linéaire

de B. E. T. ont mis en doute les résultats obtenus par l'adsorption de krypton. GAINES (24), en étudiant les propriétés énergétiques des films adsorbés physiquement, a montré que le krypton comme l'argon, tous deux préférables à l'azote pour lequel on n'est jamais assuré à priori de l'absence de toute chimisorption, convient parfaitement à la détermination des surfaces spécifiques par la méthode B. E. T. Il est nécessaire cependant que l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat ne soit pas trop faible afin de ne pas favoriser une condensation multimoléculaire du gaz bien avant la formation d'une couche unimoléculaire. Pour un gaz tel que le krypton, cette condition équivaut à $c > 3$, c étant la constante de l'isotherme B. E. T., et elle est généralement remplie. Selon GAINES, la courbure observée par les auteurs précédents pourrait provenir de l'utilisation de la transformée linéaire de B. E. T. dans un domaine du recouvrement de la surface où d'ordinaire cette équation ne s'applique pas. S'il est admis en effet que la transformée est linéaire au voisinage de la monocouche ($0,8 < \theta < 1,2$), les valeurs de la pression relative limitant ce domaine peuvent varier très largement avec les individualités en présence. Un calcul simple montre qu'il est possible d'envisager, suivant la valeur de la constante c , un recouvrement unimoléculaire pour une pression relative aussi faible que 0,03, valeur s'écartant sensiblement des limites habituelles (0,05 - 0,35).

Très récemment, HAYNES (25) a donné une autre interprétation de ces anomalies. Selon cet auteur, elles seraient une conséquence de la difficulté de définir la tension de vapeur saturante (p_0) de l'adsorbat à la température de l'adsorption. Ce problème est commun à tous les gaz dont l'adsorption est étudiée à une température inférieure à leur point de solidification, ce qui est le cas pour le krypton à 78°K.

EMMETT a suggéré à BEEBE, BECKWITH et HONIG (18), premiers utilisateurs du krypton, d'adopter pour valeur de p_0 la tension de vapeur du liquide surfondu. Par la suite, la plupart des auteurs se sont ralliés à cette pratique, utilisant d'ailleurs des valeurs de p_0 variables, obtenues à partir de diverses équations empiriques extrapolées pour des températures inférieures au point de fusion. Une confirmation partielle du bien-fondé de cette méthode a été obtenue par DANES et NOVAKOVA (26) pour des isothermes d'adsorption d'argon déterminées à des températures situées de part et d'autre du point de fusion. Au voisinage de la monocouche, la correspondance entre les deux isothermes, tracées en fonction de la pression relative p/p_0 est la meilleure, si la valeur de p_0 , utilisée pour la température inférieure au point de fusion, est égale à la tension de vapeur du liquide surfondu.

HAYNES (25) n'approuve pas cette pratique. Au moyen d'un calcul effectué à l'aide de l'équation de B. E. T., il démontre que la valeur de p_0 utilisée agit à la fois sur la pente et la linéarité de la transformée,

cette influence étant inversement proportionnelle à la valeur de la constante c . A l'aide de résultats expérimentaux conduisant à des transformées non linéaires, lorsqu'elles sont calculées en employant la tension de vapeur saturante du krypton solide, l'auteur montre que l'utilisation de la tension de vapeur saturante du liquide réduit sensiblement la courbure. Pour la supprimer totalement, il est nécessaire d'effectuer le calcul avec une valeur de p_0 supérieure aux précédentes et totalement arbitraire. HAYNES préconise l'emploi de cette méthode dans tous les cas où la transformée linéaire de B. E. T., calculée en utilisant la tension de vapeur saturante du krypton solide ou liquide, présente une courbure.

La constante c des systèmes krypton-hydroxyde de nickel et krypton-oxyde de nickel étant assez élevée, les transformées linéaires de B. E. T. sont pratiquement insensibles à la valeur choisie pour la grandeur p_0 . Le calcul de la tension de vapeur du liquide suffondue a été effectué au moyen de la relation de MEIHUIZEN et CROMMELIN (27) :

$$\log p_0 = - 899,979/T - 12,55400 \log T + 31,50311 + 0,00175105 T$$

dans laquelle la pression p_0 est exprimée en atmosphère normale (759,529 mm Hg) et la température T en degrés absolus.

La mesure expérimentale de la pression de vapeur du krypton solide, en fin d'expérience, permet de déterminer la température du bain thermostatique, à l'aide d'une courbe d'étalonnage tracée selon les données de KEESOM, MAZUR, MEIHUIZEN (28).

Pour pouvoir calculer une surface spécifique, il reste encore à connaître σ , l'aire occupée par un atome de krypton à l'état adsorbé. Si, pour l'aire d'encombrement d'une molécule d'azote adsorbée, la valeur $16,2 \text{ \AA}^2$, calculée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en supposant un film liquide compact, est universellement employée, il n'en est pas de même pour la surface occupée par un atome de krypton. En supposant un film liquide compact, le calcul conduit à la valeur $15,2 \text{ \AA}^2$ à 78°K . Pour le krypton solide, dans les mêmes conditions, la valeur trouvée est $14,0 \text{ \AA}^2$. Afin de faire coïncider les surfaces de divers adsorbants, déterminées par adsorption de krypton avec celles mesurées par d'autres techniques (B. E. T. par adsorption d'azote, Harkins-Jura, microscopie électronique), il est nécessaire d'utiliser des valeurs comprises entre $17,7 \text{ \AA}^2$ et $22 \text{ \AA}^2$ pour la température de 78°K . En fait, la valeur $19,5 \pm 1 \text{ \AA}^2$ est la plus fréquemment rencontrée et elle peut être utilisée sans risque trop grand d'erreur (24). Les valeurs de l'aire occupée par un atome de krypton adsorbé supérieures à celle-ci ont été surtout employées par des auteurs calculant la transformée linéaire de B. E. T. en prenant pour p_0 la tension de vapeur

saturante du solide [HAUL (19)] , ce qui conduit à une valeur plus faible de v_m . Finalement, sous réserve que la constante c soit suffisamment élevée, les deux méthodes de calcul (tension de vapeur saturante du liquide ou du solide) conduisent à des résultats voisins à condition d'adopter des valeurs différentes pour l'aire d'encombrement d'un atome de krypton adsorbé [(21) et Tableau I].

Tableau I.

Nature de l'échantillon	Surface spécifique $m^2 \cdot g^{-1}$	
	calculée avec $p_o = 2,6 \text{ mm (liquide)}$ $\sigma = 19,5 \text{ \AA}^2$	calculée avec $p_o = 1,7 \text{ mm (solide)}$ $\sigma = 21,5 \text{ \AA}^2$
Ni(OH) ₂ I	16,2	16
Ni(OH) ₂ II	14	14
NiO, 0,16 H ₂ O I	108	108
" II	123	119

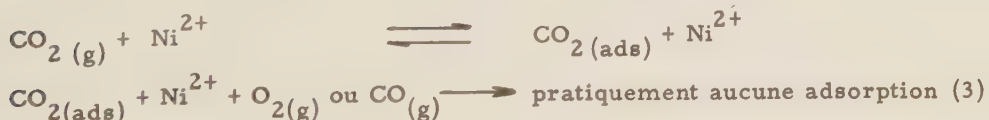
Les échantillons NiO, 0,16 H₂O I et II proviennent respectivement de la déshydratation des deux préparations d'hydroxyde Ni(OH)₂ I et II. NiO, 0,16 H₂O I a été utilisé dans l'étude de la chimisorption et le second pour les travaux relatifs à la réaction catalytique, leurs propriétés très voisines permettant de les considérer comme pratiquement identiques.

CHAPITRE III

ADSORPTION CHIMIQUE PAR L'OXYDE DE NICKEL DES GAZ DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Les réactions chimiques réalisées au contact de catalyseurs solides se produisent par l'intermédiaire d'au moins un des réactifs adsorbé à la surface de ceux-ci. Certaines liaisons de valence de la molécule gazeuse sont rompues, ou modifiées et remplacées par des liaisons avec la surface de l'adsorbant. Il se produit ainsi une réaction chimique donnant naissance à un composé bidimensionnel. Elle porte le nom de chimisorption.

L'étude de la chimisorption par l'oxyde de nickel des gaz de la réaction d'oxydation de CO présente un grand intérêt pour la détermination du mécanisme de la catalyse. A température ambiante, les mesures de conductivité électrique (2) (7), de quantités adsorbées à l'équilibre (1), les études calorimétriques (3), et en partie, d'absorption infrarouge (4) ont mis en évidence les interactions suivantes, à la surface de l'oxyde de nickel :



Les réactions (1) montrent que l'oxyde de carbone gazeux réagissant avec l'oxygène adsorbé conduit au gaz carbonique. Celui-ci ne se désorbe pratiquement pas même en présence d'un piège à azote liquide. Par contre, l'oxygène gazeux réagissant avec l'oxyde de carbone adsorbé forme, à l'état adsorbé, le complexe CO_3^- (réactions 2). L'existence de ce complexe a déjà été envisagée, pour l'oxyde de nickel, par DELL et STONE (29). Enfin, les réactions (3) montrent qu'aucune adsorption des réactifs ne se produit si la surface est préalablement recouverte par $\text{CO}_2^{(\text{ads})}$. Il est ainsi permis de considérer dès maintenant le gaz carbonique comme un inhibiteur probable de la réaction d'oxydation catalytique à la température ambiante.

L'étude cinétique des chimisorptions des trois gaz purs par l'oxyde de nickel devait donc logiquement précéder celle de la catalyse correspondante.

La chimisorption des gaz par les solides a fait l'objet de nombreuses études cinétiques. D'une manière générale, les résultats obtenus se scindent en deux groupes, le critère de sélection étant la vitesse d'adsorption. Si celle-ci est mesurable par les techniques expérimentales habituelles, la chimisorption est dite "lente". Au contraire, si elle semble se produire instantanément, elle est dite "rapide". Pour le premier groupe, de nombreuses lois de vitesse impliquant des puissances entières ou fractionnaires de la pression partielle du gaz et une constante de vitesse ont été essayées sans grand succès. Leur application est le plus souvent limitée à un seul système adsorbat-adsorbant. La nature fortuite d'un tel accord paraît évidente.

Par contre, la loi de vitesse proposée initialement par ZELDOVICH (30) et ZELDOVICH et ROGINSKY (31) pour l'adsorption de l'oxyde de carbone par MnO_2 finement divisé est d'une application beaucoup plus générale. Cette relation, connue également sous le nom d'équation d'ELOVICH, exprime la diminution exponentielle de la vitesse d'adsorption avec la quantité adsorbée :

$$dq/dt = a \exp(-\alpha q)$$

a et α étant des constantes et q la quantité adsorbée.

ELOVICH et ZHABROVA (32), TAYLOR et THON (33) ont indiqué les moyens de vérifier cette relation. Récemment LOW (34), dans une étude détaillée portant sur la plupart des résultats expérimentaux mentionnés dans la littérature, a précisé les mécanismes pouvant être traduits par l'équation d'Elovich ainsi que l'effet de nombreux paramètres expérimentaux sur la vitesse de chimisorption.

Selon l'équation (4), le logarithme de la vitesse varie linéairement en fonction de la quantité adsorbée. Le calcul de la vitesse risquant d'entraîner d'importantes erreurs, il est préférable d'utiliser la relation (4) sous sa forme intégrale :

$$q = 2,3/\alpha \log (1 + aat) \quad (5)$$

$$\text{ou} \quad q = 2,3/\alpha \log (t + t_0) - 2,3/\alpha \log t_0 \quad (6)$$

en supposant $q = 0$ à l'instant initial et en posant $t_0 = 1/\alpha a$.

Pour une valeur de t_0 correctement choisie, la représentation de q en fonction de $\log (t + t_0)$ est linéaire, la pente de la droite étant égale à $2,3/\alpha$. La détermination de t_0 est effectuée par approximations successives jusqu'à obtention de la linéarité.

Un cas particulier, mentionné par LOW (34), est celui où la valeur de t_0 est trop faible pour être distinguée de zéro. La représentation $q = f(\log t)$ est alors linéaire, l'équation (5) se réduisant à :

$$q = 2,3/\alpha \log aat$$

Le fait que t_0 soit très faible signifie que, du point de vue cinétique, la chimisorption totale peut être scindée en deux phénomènes : une adsorption initiale importante et très rapide, suivie d'un phénomène lent. C'est ce dernier qui vérifie l'équation d'Elovich.

LOW (34) a examiné également l'énergie d'activation de la chimisorption. Les effets de la température sur les réactions homogènes et hétérogènes sont généralement exprimés par la relation d'ARRHENIUS :

$$K = A \exp. (-Ea/RT)$$

K représentant la vitesse spécifique, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz, T la température absolue, Ea l'énergie d'activation.

Dans le cas d'une chimisorption vérifiant l'équation d'Elovich, la définition d'une vitesse spécifique est malaisée. Cette grandeur est souvent remplacée, par divers auteurs, soit par une vitesse à un instant donné, soit par une quantité adsorbée pendant un temps déterminé, soit encore par un temps nécessaire à l'adsorption d'une quantité donnée, à différentes températures. Selon LOW (34), il est abusif d'assimiler à une vitesse spécifique ces diverses grandeurs. Leur utilisation ne conduit pas à une énergie vraie d'activation mais à une valeur qu'il propose d'appeler "coefficient de température de la chimisorption".

Les résultats cinétiques concernant la chimisorption de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique par l'oxyde de nickel ont été obtenus pour des pressions respectives de 10, 35 et 50 mm Hg. Ces valeurs correspondent à la partie horizontale de l'isotherme pour laquelle une petite variation de la pression ne modifie sensiblement pas la quantité adsorbée à l'équilibre.

A - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

La chimisorption de ce gaz, par l'oxyde de nickel, est extrêmement rapide à température ambiante. La quantité adsorbée en 24 heures à 20°C est égale à 4 cm³/g et 60 % environ sont fixés en une minute. Ces 60 % de l'adsorption totale représentent également la quantité adsorbée irréversiblement, c'est-à-dire celle qui reste adsorbée après la mise sous vide de l'échantillon. Les mesures de chaleur d'adsorption (3) et de conductivité électrique (2) (7) ont permis de conclure à la fixation sous forme ionique O⁻ de cette première fraction chimisorbée. La quantité restante (40 % soit 1,6 cm³/g) est adsorbée plus lentement, probablement sous forme moléculaire. En admettant une adsorption totalement dissociative, le taux de recouvrement des ions Ni²⁺ superficiels est de 12 % au palier de l'isotherme.

Du fait de la rapidité du phénomène, l'étude cinétique n'a pu être poursuivie. Ce résultat montre que l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail est très actif car de nombreux auteurs ont pu suivre la cinétique de la chimisorption de l'oxygène, beaucoup plus lente, sur des oxydes de nickel frittés à haute température et rendus, de ce fait, moins actifs.

C'est ainsi que ROGINSKY et TSELLINSKAYA (35) ont montré que le phénomène suivait l'équation de la diffusion, la quantité d'oxygène adsorbée au temps t étant proportionnelle à t^{1/2}, pour des températures comprises entre 60 et 160°C.

Par contre, ENGELL et HAUFFE (36) ont trouvé que la chimisorption de l'oxygène par NiO vérifiait l'équation d'Elovich entre 75 et 700°C. Entre 75 et 300°C, ils ont observé deux étapes cinétiques, c'est-à-dire une modification de pente de la transformée linéaire. Cette anomalie disparaît lorsque la chimisorption est étudiée entre 300° et 700°C.

Enfin KEIER et KUTSEVA (37), pour l'oxyde de nickel pur, entre 200 et 360°C, ont vérifié une expression de la forme :

$$q = A t^{1/n}$$

où q est la quantité adsorbée, t le temps, A une constante et n un coefficient dépendant de la température. En particulier, pour $n = 2$, cette équation est identique à la loi de la diffusion.

Si l'oxyde de nickel contient des ions Li^+ , l'adsorption obéit à la relation d'Elovich.

B - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

A la température ambiante, l'oxyde de nickel chimisorbe très rapidement 30 % environ de la quantité d'oxyde de carbone fixé à l'équilibre après 24 heures ($16,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 24°C), alors que la quantité adsorbée irréversiblement représente 50 % environ de la quantité totale. Au palier de l'isotherme, le taux de recouvrement des ions Ni^{2+} superficiels atteint 35 %. Aucune variation de conductivité électrique n'est observée au cours du phénomène. Les variations des quantités adsorbées en fonction du temps à trois températures 24,40 et 60°C sont représentées sur la Figure 5. Alors que les vitesses initiales augmentent avec la température, les volumes limites adsorbés à l'équilibre décroissent quand la température s'élève. La Figure 6 montre que l'équation d'Elovich est assez bien vérifiée. Entre 30 et 70 % environ de la quantité adsorbée totale, la variation de q est linéaire en fonction de $\log t$.

ROGINSKY et TSELLINSKAYA (35) avaient trouvé le même résultat pour des expériences effectuées entre 23 et 160°C. Ils avaient de plus déterminé une énergie d'activation de 3,5 kcal/mole pour la période initiale de l'adsorption sur leur oxyde le plus actif. Cette quantité, que LOW (34) préfère appeler "coefficient de température de l'adsorption initiale", serait de 1,6 kcal/mole environ pour les expériences de la Figure 5.

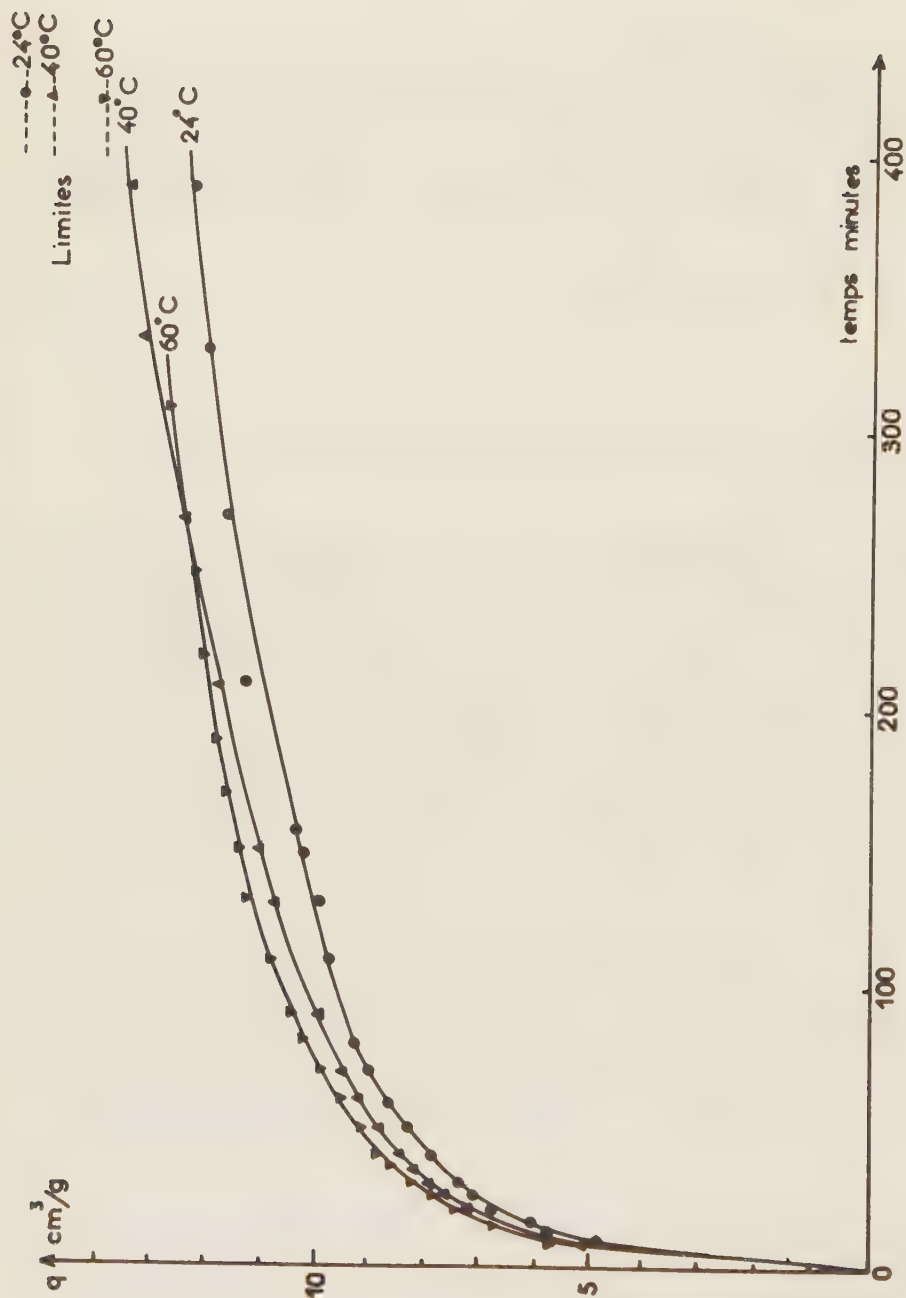


Fig.5
Variations de la quantité d'oxyde de carbone
adsorbé en fonction du temps à trois températures

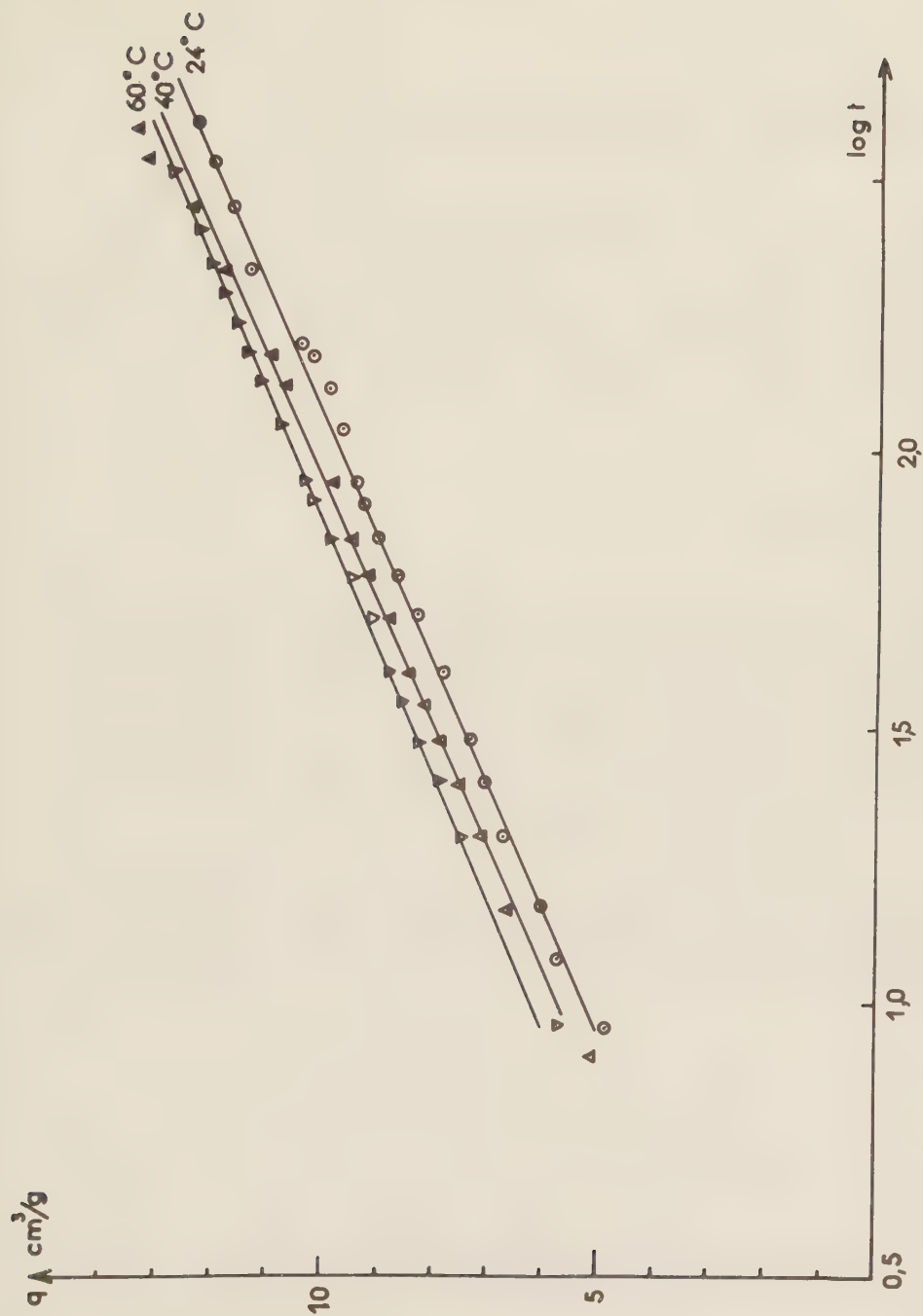


Fig. 6

Transformées linéaires d'Elovich pour l'adsorption de l'oxyde de carbone

C - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

L'adsorption du gaz carbonique est plus rapide que celle de l'oxyde de carbone. Environ 80 % de la quantité adsorbée en 24 heures ($17 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 27°C) sont fixés en 5 minutes. (Figure 7). A l'équilibre, le recouvrement atteint 44 % de la couche unimoléculaire. Aucune variation de la conductivité électrique n'est observée au cours de l'adsorption. La très faible portion de l'adsorption suivie expérimentalement ne permet pas de déduire la loi cinétique vérifiée par le phénomène.

D - CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la chimisorption des gaz de la réaction d'oxydation de CO a montré qu'il se produisait dans les trois cas une adsorption pratiquement instantanée, plus ou moins importante, suivie d'un processus plus lent. Le phénomène initial correspond aux plages les plus actives de la surface, pour lesquelles l'énergie d'activation est pratiquement nulle et la chaleur d'adsorption élevée (3). La totalité, ou une fraction importante, de la quantité fixée initialement ne se désorbe pas par mise sous vide de l'échantillon à la température de l'expérience et montre le caractère semi-irréversible des adsorptions étudiées.

Il faut aussi noter que les quantités maximales adsorbées à l'équilibre sont très différentes des quantités correspondantes déterminées par DELL et STONE (29). Ces auteurs trouvent en particulier que leur oxyde de nickel chimisorbe davantage d'oxygène que d'oxyde de carbone et de gaz carbonique.



Fig. 7 Variations de la quantité de gaz carbonique adsorbé en fonction du temps à 4 températures.

CHAPITRE IV

ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE

1 - TRAVAUX ANTERIEURS

La réaction homogène spontanée entre l'oxyde de carbone et l'oxygène sous la pression atmosphérique se produit dès 550-600°C si les gaz sont humides ou renferment un peu d'hydrogène. Séchés très soigneusement, les mélanges oxyde de carbone - oxygène ne commencent à réagir en phase homogène qu'entre 700 et 800°C (38). Cependant, de nombreux oxydes métalliques catalysent la réaction dès la température ambiante. Les plus actifs sont les oxydes semiconducteurs de type p, tels que MnO_2 , CoO , NiO et Cu_2O . Un deuxième groupe est constitué par les oxydes semiconducteurs de type n, leur activité catalytique ne se manifeste guère qu'à partir de 150°C. Enfin, ce n'est qu'à 400°C, que les oxydes isolants catalysent cette oxydation (39) (40).

L'action des masses de contact sur le processus réactionnel relève, selon la température, de l'un des deux mécanismes généraux suivants :

- L'oxyde de carbone et l'oxygène sont chimisorbés à la surface de l'oxyde. La réaction se produit en phase adsorbée, le gaz carbonique engendré se désorbe et le cycle se poursuit. Il est probable que seule une faible portion de la surface du solide est catalytiquement active.

- Le second mécanisme fait appel à la réaction d'extraction de l'oxygène réticulaire par l'oxyde de carbone adsorbé. Après la désorption de CO_2 , la surface de l'oxyde se trouve à l'état partiellement réduit. L'oxygène de la phase gazeuse la ramène rapidement à l'état initial et le cycle peut se renouveler.

Des expériences d'échange isotopique, avec des oxydes enrichis en oxygène 18, ont été effectuées pour examiner la labilité de l'oxygène réticulaire. Les deux mécanismes précédents ont été mis en évidence. Généralement, la réaction d'oxydation de CO, à basse température, se produit par l'intermédiaire des gaz adsorbés, tandis qu'à température élevée, CO réagit avec l'oxygène superficiel du réseau (39) (40).

A chaque mécanisme, correspond évidemment une cinétique différente. En général, pour les semiconducteurs du type p, la pression d'oxygène intervient dans la loi de vitesse à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$). Pour des températures plus élevées, la réaction tend vers l'ordre un par rapport à CO et est d'ordre zéro par rapport à l'oxygène. Simultanément, l'énergie d'activation de la réaction croît brusquement. Pour l'oxyde de nickel, il semble que le seuil de température, où l'énergie d'activation passe de 2 à 14 kcal/mole, se situe vers 160°C (39) (40). Néanmoins, quelques désaccords subsistent entre les travaux de la plupart des auteurs comme le montre l'analyse ci-après.

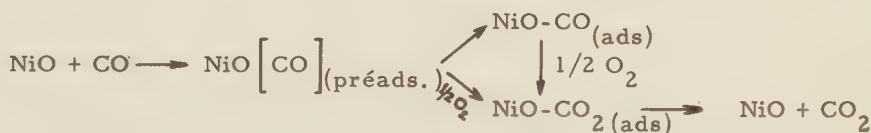
En 1938, WAGNER et HAUFFE (41) ont étudié la réaction à température élevée (725°C), sous la pression atmosphérique du mélange stoechiométrique. Ils ont trouvé l'ordre un par rapport à l'oxyde de carbone, l'oxygène étant sans influence. Les auteurs en concluent que la chimisorption de l'oxygène est rapide à haute température et que l'adsorption de CO régit la cinétique.

ROGINSKY et TSELLINSKAYA (10) se sont intéressés à l'oxydation de CO en vue de vérifier la théorie dite de "supersaturation". Le catalyseur était préparé par décomposition du carbonate de nickel à différentes températures (200, 250, 300°C) en présence de pressions partielles variables de gaz carbonique. L'oxyde engendré s'est montré d'autant plus actif que la température de préparation était plus basse, et la pression partielle de CO_2 plus faible. La réaction était suivie à l'aide d'une jauge de McLéod, dans un appareil statique. Toutes les expériences ont été faites sous basse pression (2 mm Hg), la température de réaction variant entre 23 et 163°C . Un piège à azote liquide visant à éliminer le gaz carbonique au fur et à mesure de sa formation était placé près du catalyseur.

Pour les catalyseurs de grande ou moyenne activité, la relation cinétique suivie est celle d'Elovich. De l'avis des auteurs, cette loi est caractéristique des processus autoinhibés catalysés par des surfaces très hétérogènes. Il est probable que la cause principale de son application ici est l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction, consécutive au blocage par CO_2 des sites les plus actifs de la surface. Sur les préparations de faible activité, la réaction obéit à une loi du 1er ordre.

Quelle que soit l'activité des catalyseurs, les auteurs ont enregistré une forte diminution de la vitesse de réaction par adsorption préalable de gaz carbonique. Par contre, l'oxygène ou l'oxyde de carbone, n'ont pas ou peu d'effet (une légère augmentation d'activité est observée après adsorption préalable de CO). Enfin, entre chaque expérience, il est nécessaire de faire subir au catalyseur un traitement sous vide à 200°C afin de lui conserver une activité constante.

La vitesse initiale de l'oxydation étant supérieure à la vitesse initiale d'adsorption de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone, il est impossible d'envisager une adsorption complète de l'un des deux réactifs comme une étape de la réaction. Aussi, ROGINSKY et TSELLINSKAYA ont-ils proposé un mécanisme faisant appel à un état de "préadsorption" de l'oxyde de carbone :



DELL et STONE (29) ont effectué des travaux sur des films d'oxyde de nickel formés par oxydation superficielle du nickel. Ces auteurs ont étudié l'adsorption à 20°C des réactifs et du produit de réaction. Ils ont déterminé les quantités adsorbées à l'équilibre ainsi que les chaleurs d'adsorption et d'interaction des gaz à la surface de l'oxyde. Ils ont ainsi mis en évidence un complexe superficiel de formule CO_3 formé au cours de plusieurs séquences d'adsorption. Ce composé est stable à 20°C en présence d'oxygène et d'oxyde de carbone ce qui le différencie du complexe identique, observé par GARNER, STONE et TILEY (42) sur Cu_2O , qui est quantitativement détruit par l'oxyde de carbone avec formation de gaz carbonique.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié la réaction d'oxydation, sous faible pression (3 mm Hg) dans un appareil statique, en piégeant par l'azote liquide le gaz carbonique. Entre 20 et 160°C, l'énergie d'activation est 2 kcal/mole. Le gaz carbonique et le complexe CO_3 sont des inhibiteurs de la réaction à basse température. DELL et STONE ont postulé l'existence de quelques sites très actifs responsables de l'activité catalytique. Les propriétés moyennes mesurées, telle que la chaleur d'adsorption des réactifs, ne concernent pas ces sites. Aucune expression cinétique n'est mentionnée par les auteurs.

PARRAVANO (43) a utilisé un oxyde de nickel préparé par décomposition du nitrate à 350°C, puis soumis à un traitement thermique à 650°C dans l'air. Le solide engendré a une surface spécifique de $2,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

et contient un excès d'oxygène. PARRAVANO a effectué les mesures cinétiques entre 100 et 220°C, sous des pressions de 200 à 300 mm avec circulation des gaz et élimination du gaz carbonique par une colonne d'ascarite.

Dans ces conditions, il a observé deux étapes au cours du fonctionnement d'un même échantillon de catalyseur. La première, caractérisée par des vitesses élevées et une activité rapidement décroissante, vérifie l'équation d'Elovich. Son énergie d'activation est de 9,7 kcal/mole.

Après quelques essais successifs présentant ces caractères cinétiques, le catalyseur atteint une activité constante. Selon le domaine de températures, la catalyse satisfait à de nouvelles relations cinétiques.

Entre 106 et 174°C, sa vitesse obéit à l'équation :

$$- dP/dt = k p_{O_2}^{0,5} p_{CO}^{0,5}$$

L'énergie d'activation est de 2,2 kcal/mole. PARRAVANO explique ce résultat en admettant le mécanisme de Langmuir entre l'oxyde de carbone adsorbé et l'oxygène "mobile" faiblement adsorbé sans échange électronique avec l'oxyde de nickel.

Pour des températures plus élevées (205-222°C), l'expression cinétique devient :

$$- dP/dt = k' p_{O_2}^{0,2} p_{CO}$$

et l'énergie d'activation augmente jusqu'à 13,7 kcal/mole, ce qui confirme le changement du mécanisme réactionnel. L'auteur admet alors une réaction entre l'oxyde de carbone gazeux et l'oxygène fortement lié au réseau par échange électronique.

Afin de vérifier ces mécanismes, PARRAVANO a étudié la réaction en présence d'oxyde de nickel modifié par incorporation au réseau de cations étrangers hétérovalents. Les résultats cinétiques sont les mêmes que pour l'oxyde de nickel pur, l'énergie d'activation du premier mécanisme aux températures peu élevées est inchangée. Par contre, entre 205 et 280°C, l'addition de 0,01 mole % de Li_2O à l'oxyde de nickel élève cette énergie de 13,7 à 18 kcal/mole. La même quantité de WO_3 l'abaisse à 6,5 kcal/mole.

SCHWAB et BLOCK (44) ont utilisé pour leurs expériences l'oxyde de nickel préparé par calcination du nitrate à 500°C, puis comprimé en pastilles et chauffé quelques heures à 850°C dans l'air. La réaction était étudiée dans un appareil quasi statique (circulation par siphon thermique)

sous des pressions de 50 à 300 mm Hg sans élimination du gaz carbonique. Dans le domaine de températures 220-450°C, la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxyde de carbone. Le mécanisme proposé est le suivant :



Le symbole $\oplus_{(cat.)}$ représentant un trou positif.

Selon SCHWAB et BLOCK, la chimisorption de CO est irréversible sur les semiconducteurs du type p et l'étape ci-dessus est du 1er ordre par rapport à l'oxyde de carbone. Etant donné que c'est aussi l'ordre de la réaction, ils en concluent que les étapes suivantes sont rapides :



L'énergie d'activation est de 16 kcal/mole pour NiO pur, elle s'abaisse à 12 kcal/mole pour cet oxyde additionné de 5 moles % de Li_2O . La même quantité de Cr_2O_3 ajoutée à NiO augmente l'énergie d'activation jusqu'à 19 kcal/mole. Selon les auteurs, ces résultats confirment le mécanisme puisque l'addition de Li_2O accroît la concentration en trous positifs de l'oxyde de nickel. Il faut cependant noter qu'ils sont exactement opposés à ceux de PARRAVANO (43).

PARRAVANO et BOUDART (45) ont proposé une explication du désaccord faisant appel à une inversion des effets du dopage en fonction de la quantité d'impuretés ajoutée et de la température de préparation.

D'autres auteurs ont entrepris le même travail expérimental afin de confronter les résultats et les conclusions de PARRAVANO et de SCHWAB et BLOCK, avec leurs propres investigations. KEIER, ROGINSKY et SAZONOVA (46) ont observé un accroissement de l'énergie d'activation par addition de Li_2O à l'oxyde de nickel. Par contre, l'addition de Cr_2O_3 ne provoque aucune variation.

CIMINO, MOLINARI et ROMEO (47), en étudiant les propriétés catalytiques de l'oxyde de nickel au voisinage de son point de transition magnétique (250°C) ont accessoirement mesuré des énergies d'activation. Ils trouvent également une augmentation par addition de Li_2O .

WINTER (12) a appliqué la technique des molécules marquées à l'étude de l'adsorption de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique par divers oxydes et notamment par l'oxyde de nickel. Il a aussi

utilisé cette technique dans l'étude de la réaction catalytique. WINTER préparait l'oxyde de nickel par décomposition du carbonate dans l'air à 870°C. La réaction était effectuée dans un appareil statique sous des pressions comprises entre 10 et 90 mm Hg, à des températures allant de 50 à 210°C, le gaz carbonique n'étant pas piégé. La relation cinétique vérifiée par ces expériences fait appel à une adsorption compétitive entre l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, sur les sites laissés libres par l'oxygène fortement adsorbé en grande quantité :

$$dp_{\text{CO}_2}/dt = kp_{\text{CO}}/(p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2})$$

équation qui peut être intégrée sous la forme :

$$kt = - p_{\text{CO}}^i \text{Log} (p_{\text{CO}}^i - p_{\text{CO}_2})$$

dans laquelle p_{CO}^i est la pression initiale de CO, p_{CO} et p_{CO_2} étant les pressions de CO et CO_2 au temps t . Puisque $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}}^i - p_{\text{CO}}$ la relation ci-dessus peut s'écrire :

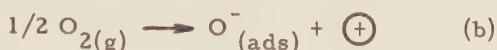
$$kt = - p_{\text{CO}}^i \text{Log} p_{\text{CO}}$$

La réaction est donc du premier ordre par rapport à CO, mais la constante de vitesse dépend de la pression initiale de l'oxyde de carbone. L'équation d'Elovich est également vérifiée, mais en l'absence d'une signification physique précise de celle-ci, WINTER préfère utiliser l'expression ci-dessus. L'énergie apparente d'activation est 5,5 kcal/mole dans le domaine 57-211°C. Enfin, pour conserver une activité constante au catalyseur, une régénération par traitement thermique à 240°C sous vide est nécessaire avant une nouvelle expérience.

L'étude de la réaction, effectuée en présence de NiO enrichi en oxygène 18, a montré que le produit de réaction contient cet isotope, bien qu'aux températures des essais, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique seuls, ne subissent pas l'échange. La fraction de la surface échangeant son oxygène étant faible (0,34 % à 49°C, 2,28 % à 211°C), WINTER a proposé un mécanisme d'extraction de l'oxygène réticulaire sur quelques sites très actifs de la surface de l'oxyde. Ce processus d'extraction peut s'écrire :



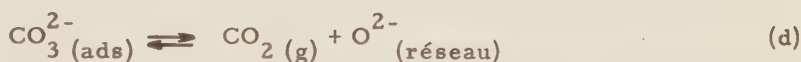
l'oxygène gazeux est ensuite chimisorbé sous forme de O^- avec création de trous positifs :



Le complexe de l'équation (a) réagit avec un ion O^- chimisorbé et un trou positif associé :



Les réactions (a) et (c) ne se produisent que lorsque la géométrie de la surface est particulièrement favorable. Le complexe CO_3^{2-} peut se former par exemple à l'intersection de deux ou de plusieurs plans cristallins ou entre deux ions oxygène situés de part et d'autre d'une fissure étroite. Finalement, CO_2 est désorbé difficilement, peut être par interaction coopérative avec une molécule d'oxyde de carbone qui s'adsorbe.



Selon WINTER, la réaction (e) serait l'étape déterminante. D'après les mesures calorimétriques de DELL et STONE (29), son énergie d'activation peut être faible, ce qui est en accord avec la valeur de 1,7 kcal/mole trouvée pour l'énergie vraie d'activation de la réaction. Ce dernier résultat est déduit de l'énergie apparente d'activation en tenant compte de l'augmentation du nombre de sites actifs avec la température.

Récemment, DRY et STONE (48) se sont à nouveau penchés sur le problème des oxydes "dopés". Ils ont étudié la réaction d'oxydation en présence d'oxyde de nickel, préparé par décomposition du nitrate à 500°C, et chauffage ultérieur à 1000°C dans l'air pendant trois heures. De faibles quantités de Li^+ ou Cr^{3+} étaient ajoutées éventuellement au produit initial. L'appareillage utilisé était du type dynamique, le gaz carbonique formé était éliminé par un piège à air liquide. Afin de dissiper les calories dégagées par la réaction, une quantité connue d'azote était ajoutée aux réactifs ($N_2 / (CO + 1/2 O_2) \approx 4/3$), la pression totale variait pour différents essais entre 100 et 200 mm Hg. Pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats, les auteurs ont trouvé qu'un dégazage du catalyseur pendant une heure, à 500°C sous vide, était nécessaire avant chaque expérience.

Dans ces conditions, entre 300 et 450°C, la réaction obéit à la loi du premier ordre par rapport à CO, et est d'ordre zéro par rapport à l'oxygène. L'énergie d'activation varie de 14 kcal/mole pour NiO pur, à 11,5 kcal/mole pour (NiO + 2,8 at. % Li) et à 17,5 kcal/mole pour (NiO + 5 at. % Cr). Ces résultats sont en accord avec ceux de SCHWAB et BLOCK (44). Dans le mécanisme réactionnel proposé par DRY et STONE, l'étape dont la vitesse est déterminante est la chimisorption de l'oxyde de carbone sous forme de CO^+ à faible recouvrement. WINTER (49) a discuté les interprétations de DRY et STONE et indiqué un autre processus réactionnel possible.

MATSUURA, KUBOKAWA et TOYAMA (50) ont étudié l'oxydation de CO en présence d'oxyde de nickel entre 150 et 500°C sous des pressions variées en utilisant les méthodes statique et dynamique.

Dans l'intervalle de températures 150-300°C, l'équation cinétique suivie par la réaction est :

$$dp_{\text{CO}_2}/dt = k p_{\text{O}_2}^{0,5} p_{\text{CO}}$$

et l'énergie d'activation est de 5,5 kcal/mole.

Entre 300 et 500°C, l'expression cinétique devient :

$$dp_{\text{CO}_2}/dt = k' p_{\text{CO}}$$

tandis que l'énergie d'activation croît jusqu'à 16-18 kcal/mole.

BIELANSKI, DEREN, HABER et SLOCZYNSKI (51) ont étudié simultanément les caractères cinétiques de l'oxydation et les variations des propriétés électriques du catalyseur en présence du mélange réactionnel. L'oxyde de nickel était préparé par décomposition du carbonate à 600°C dans l'air, puis "standardisé" à la température de réaction en présence, soit d'oxyde de carbone, soit d'oxygène jusqu'à conductivité électrique constante. Le dispositif expérimental était analogue à celui de SCHWAB et BLOCK (appareil quasi statique sans élimination de CO_2).

Pour les catalyseurs "standardisés" dans l'oxygène, l'équation cinétique suivie par la réaction est celle d'Elovich. La transformée de l'équation d'Arrhénius, appliquée aux données initiales, présente une cassure dans le domaine de températures 250-275°C. Au-dessous de 250°C, l'énergie d'activation est fonction de la composition du mélange réactionnel. Elle varie de 22,5 kcal/mole pour un mélange $4 \text{ CO} + \text{O}_2$ à 6,4 kcal/mole pour $\text{CO} + \text{O}_2$. Au-dessus de 275°C, elle est indépendante de la composition (6 kcal/mole environ).

Pour les catalyseurs "standardisés" en présence d'oxyde de carbone, la réaction admet un ordre global de 1,5 et une énergie d'activation de 22 kcal/mole.

Les auteurs pensent que le mécanisme de RIDEAL, entre CO gazeux et l'oxygène adsorbé, est le plus probable. Cependant, le mécanisme de LANGMUIR, en admettant un faible recouvrement de la surface par l'oxyde de carbone, n'est pas totalement à exclure.

Très récemment, BIELANSKI et coll. (52) ont poursuivi leurs recherches par une investigation des propriétés physicochimiques de l'oxyde de nickel "dopé", avant d'examiner les propriétés catalytiques de ces préparations.

EISCHENS et PLISKIN (53) ont mis au point une technique d'étude des réactions catalytiques utilisant la spectrographie infrarouge. Le catalyseur, sous forme de pastille, est disposé dans une cellule d'analyse. Le spectre d'absorption I.R. transmis par la pastille est enregistré alors qu'elle est placée sous vide, mise en contact avec l'une des espèces du système réactionnel ou avec un mélange de réactifs, c'est-à-dire, dans ce dernier cas, en cours de catalyse.

Les auteurs ont suivi l'oxydation de CO à température ambiante sur une masse de contact appelée "Nickel-Oxyde de Nickel", du fait de l'incertitude concernant la nature de la surface de ce catalyseur, préparé en oxydant un film de nickel par l'oxygène à 300°C pendant une demi-heure. A côté des deux bandes d'absorption du gaz carbonique (6,5 et 7,2 μ), la bande observée à 4,65 μ est attribuée à un complexe intermédiaire de structure $\text{Ni} \dots \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{O}$. Par contre, en se plaçant dans les conditions définies par DELL et STONE (29), EISCHENS et PLISKIN n'ont pu mettre en évidence la formation du complexe CO_3 .

COURTOIS (4) a utilisé la technique infrarouge avec un catalyseur préparé par la même méthode que dans le présent travail. Il a expliqué ses résultats en considérant les ions Ni^{2+} comme les seuls sites actifs de la surface et en admettant des structures de résonance entre $\text{CO}(\text{ads})$ ou $\text{CO}_2(\text{ads})$, et les ions oxygène du réseau.

Ce résumé des principaux travaux sur la réaction d'oxydation de CO au contact de l'oxyde de nickel permet de constater l'existence de divergences sensibles entre la plupart des résultats bien qu'ils soient relatifs au même domaine de températures. Plusieurs causes peuvent être rendues responsables de ces désaccords :

- La méthode de préparation de l'oxyde de nickel peut conduire suivant les cas à un solide stoechiométrique, semiconducteur du type p (excès d'oxygène), voire même partiellement réduit.

- La température de préparation modifie aussi bien la surface spécifique, par suite du frittage, que les propriétés superficielles.

- L'élimination du gaz carbonique, au fur et à mesure de sa formation, est réalisée par certains auteurs alors que d'autres le laissent s'accumuler au cours de la réaction. Or, il semble qu'à toutes températures il puisse influencer sur la vitesse de la réaction catalytique.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La plupart des expériences ont été effectuées à la température de 35°C maintenue constante à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près, en utilisant une même quantité de catalyseur, de l'ordre de 50 mg, ce qui représente une surface spécifique de 6 m² environ. Ainsi, les constantes de vitesse déterminées expérimentalement pourront être considérées comme des vitesses spécifiques rapportées à une surface de catalyseur de 6 m².

Lorsque le mélange stoechiométrique des réactifs, sous une pression de 3 mm Hg, est introduit dans l'enceinte (volume 2000 cm³ environ) renfermant l'oxyde de nickel, une augmentation de poids du catalyseur de l'ordre de 1,2 % se produit instantanément. Ensuite et jusqu'à la fin de la réaction, le poids reste sensiblement constant, il revient à la valeur initiale par désorption du catalyseur à 200°C sous 10⁻⁶ mm Hg pendant 12 heures. Ce procédé de régénération est mis en oeuvre après chaque expérience. L'augmentation initiale du poids du catalyseur correspond à la chimisorption d'environ 10 cm³ de gaz réactionnel (0°C, 760 mm) par gramme. Elle est pratiquement identique pour un catalyseur fraîchement préparé ou régénéré plusieurs fois, et elle est peu sensible à la pression des réactifs dans le domaine 1-3 mm Hg.

Pour établir la pression de 3 mm Hg dans l'enceinte réactionnelle, l'injection des réactifs doit être effectuée lentement, durant 6 à 7 minutes. Si cette précaution n'est pas prise, la catalyse a une allure semi-adiabatique. RUE (54), en plaçant un thermocouple dans la poudre d'oxyde de nickel, a mesuré une élévation de température de plusieurs centaines de degrés lors de la réalisation, presque instantanée, d'une forte pression des réactifs (500 mm Hg). La vitesse de la réaction est alors très élevée. Une interprétation de ce phénomène, tenant compte du mécanisme réactionnel, sera proposée ultérieurement (Chapitre V).

Etant donné la lenteur de l'injection du mélange réactionnel,

il est nécessaire de préciser l'origine des temps et des pressions. Le temps zéro de toutes les expériences est défini par la fin d'introduction du mélange, la pression mesurée à cet instant étant la "pression initiale". Ces définitions entraînent quelques erreurs, qu'il est facile de rendre constantes pour tous les essais en opérant de manière identique (temps et vitesse d'injection des réactifs invariables). Si ces conditions sont respectées, les résultats expérimentaux sont assez bien reproductibles.

Les courbes représentées sur la Figure 8 ont été obtenues pour des mélanges stoechiométriques de pression initiale 2,7 mm Hg. Il importe de remarquer que le catalyseur fraîchement préparé possède une activité faible qui augmente après la première, la deuxième et la troisième régénération sous vide à 200°C, pour atteindre une valeur sensiblement constante par la suite. Pour deux préparations d'oxyde de nickel engendré à partir du même échantillon d'hydroxyde, la reproductibilité des résultats est assez moyenne, 40 % environ, mais l'accroissement de l'activité au cours des premiers essais se produit systématiquement, l'activité constante étant observée généralement à partir de la cinquième expérience. Pour un oxyde amené par ce processus à l'activité constante, celle-ci se maintient à 5 % près environ pour tous les essais ultérieurs. Certains catalyseurs furent régénérés jusqu'à 40 fois sans montrer aucune baisse d'activité.

La loi du premier ordre a été appliquée aux courbes de la Figure 8. Si la pression du mélange stoechiométrique est P_0 au temps zéro et P au temps t , la forme intégrale de cette loi est :

$$\text{Log } P_0/P = kt$$

La Figure 9 montre que cette relation est approximativement vérifiée. Pour le catalyseur d'activité constante, le plus intéressant à étudier, le domaine d'application de la loi du premier ordre s'étend de 25 à 80 % environ de la réaction (Figure 9 ainsi que quelques figures des chapitres IV et V). D'autre part, la constante de vitesse k , donnée par la pente des transformées linéaires, augmente au cours des essais et régénérations successifs, comme prévu à partir des courbes de la Figure 8.

Il est aussi possible de représenter ces résultats cinétiques par l'équation d'Elovich déjà discutée à propos des chimisorptions. La Figure 10 est obtenue en portant le taux de la réaction en fonction de $\log(t + t_0)$. Pour des valeurs appropriées de la constante t_0 , variant entre 100 et 11 minutes, suivant qu'il s'agit de l'oxyde de nickel fraîchement préparé ou du catalyseur d'activité constante, la relation linéaire est correctement vérifiée par les mesures expérimentales.

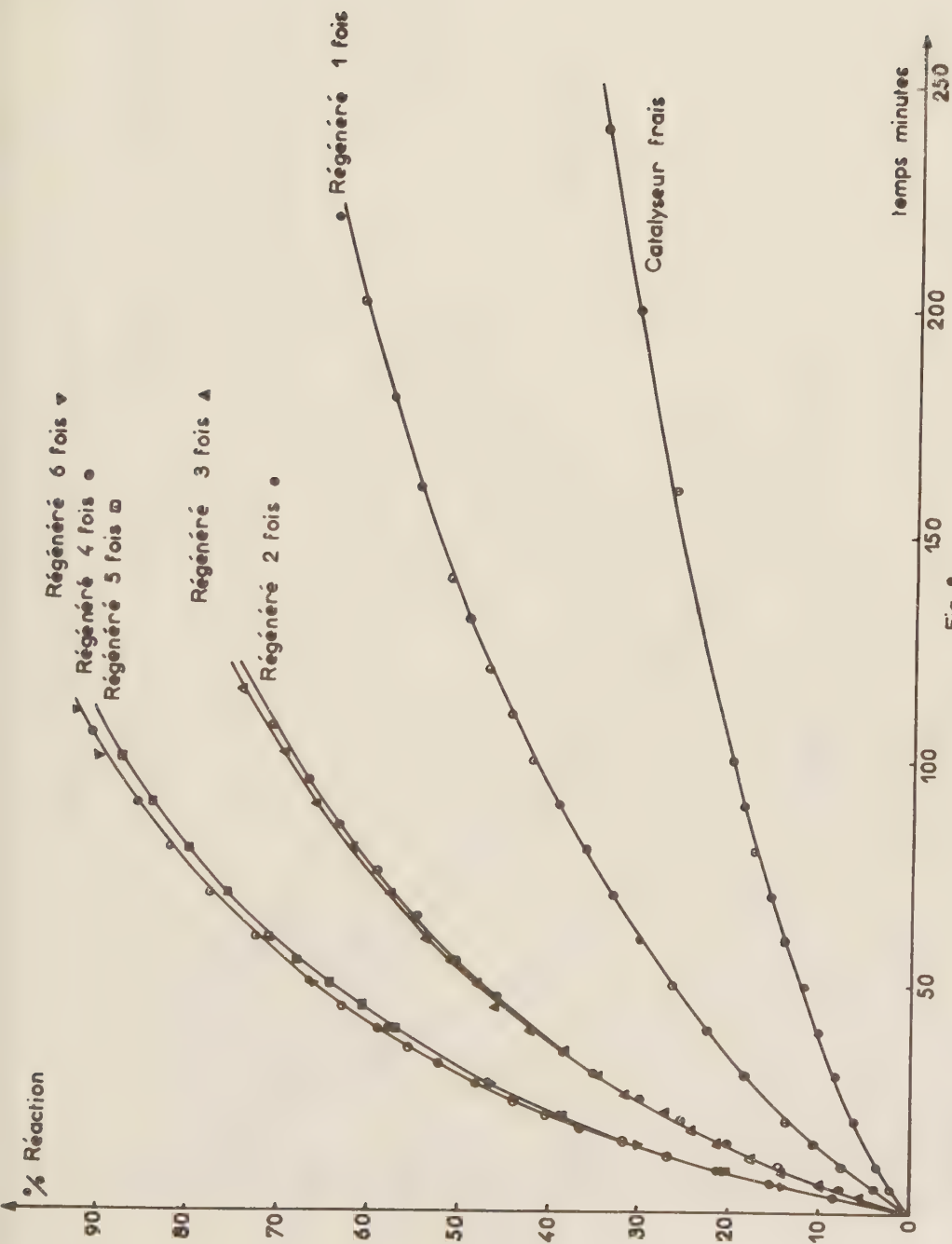


Fig. 8

Variations du taux de la réaction en fonction du temps

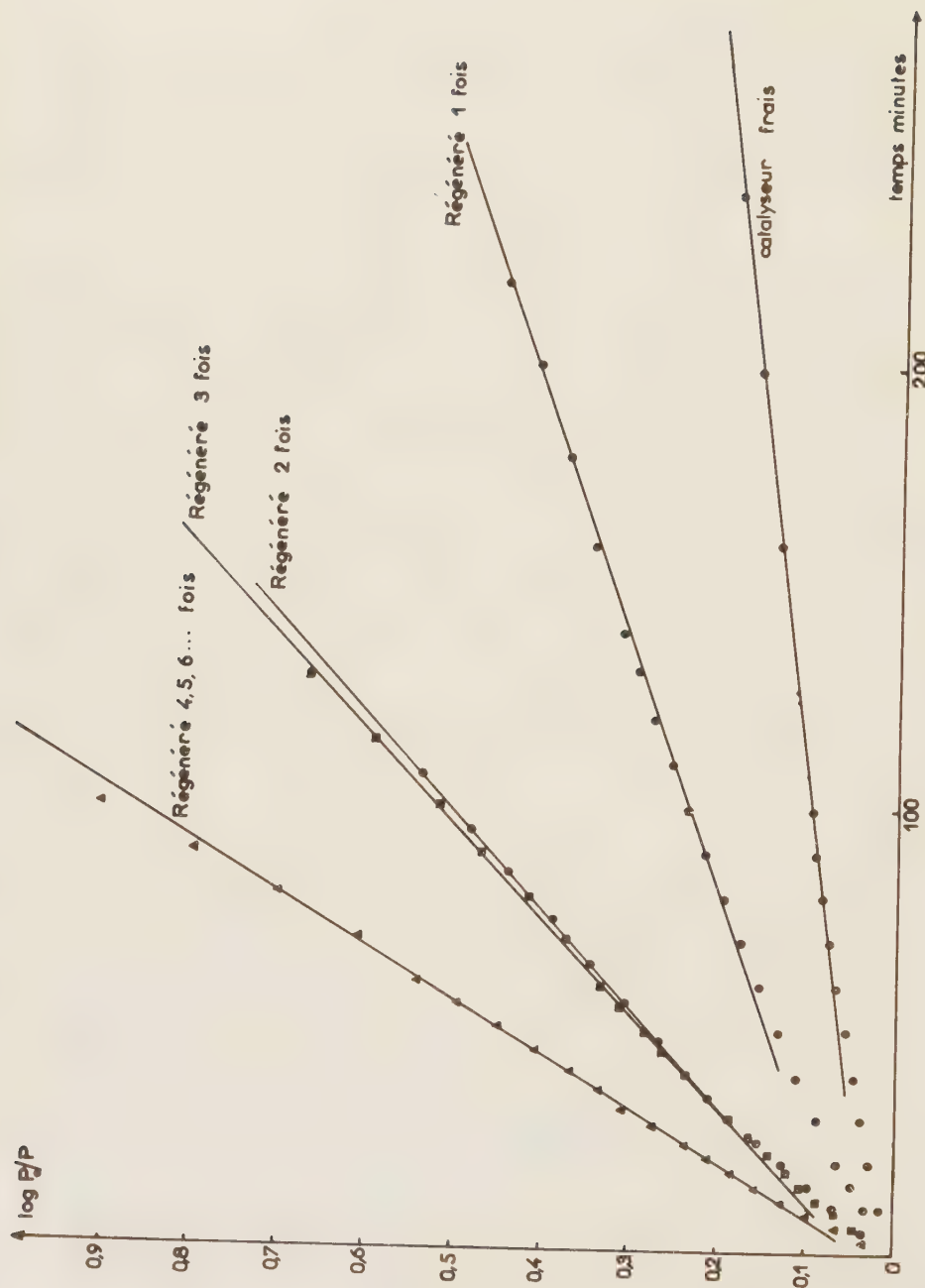


Fig. 9
Transformées linéaires des courbes de la figure 8
selon la loi du 1^{er} ordre

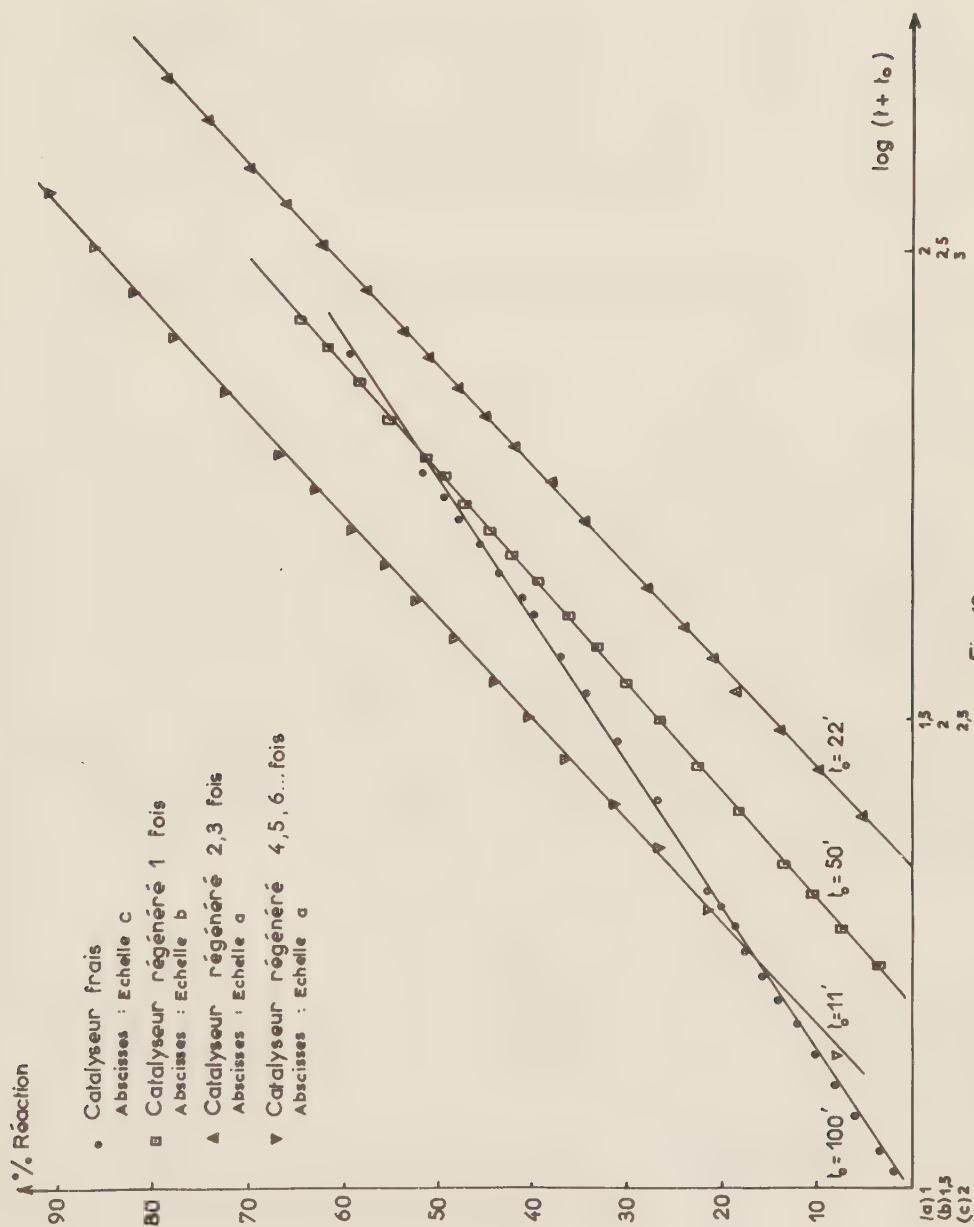


Fig 10

Transformées linéaires des courbes de la figure 8 selon l'équation d'Elovich

WINTER (12) a trouvé que l'oxydation de CO suivait l'équation d'Elovich en même temps qu'une loi du premier ordre. ROGINSKY et TSELLINSKAYA (10), BIELANSKI et coll. (51), PARRAVANO (43) ont aussi représenté leurs résultats expérimentaux au moyen de cette équation, l'accord étant limité à l'oxyde de nickel fraîchement préparé dans le travail de PARRAVANO. TAYLOR (55) a appliqué, avec succès, la relation d'Elovich à des réactions d'hydrogénation, d'oxydation et à la synthèse de l'ammoniac.

En ne considérant pour l'instant que la loi du premier ordre et puisque la réaction se produit entre deux réactifs gazeux, sa vitesse s'exprime par l'équation :

$$dp_{\text{CO}_2}/dt = k p_{\text{CO}}^x p_{\text{O}_2}^y$$

avec $x + y = 1$ d'après les résultats précédents.

Pour déterminer les valeurs des ordres partiels x et y , il est nécessaire d'utiliser des mélanges non stoechiométriques. Deux techniques expérimentales sont possibles et ont été utilisées. La première méthode consiste à suivre la réaction d'un mélange stoechiométrique jusqu'à un taux de transformation égal à 30-40 % environ. A ce moment, un excès connu d'un des deux réactifs est introduit dans l'enceinte réactionnelle. Aux erreurs expérimentales près, aucun point singulier n'est observé sur la courbe représentant le taux de transformation en fonction du temps, après injection de l'un ou l'autre des réactifs. La seconde méthode consiste à comparer les vitesses de réaction de mélanges stoechiométrique et non stoechiométriques dès l'instant initial. Ces dernières expériences doivent être, bien entendu, réalisées en présence d'un catalyseur ayant atteint l'activité constante.

Les courbes expérimentales $\Delta P = f(t)$, avec $\Delta P = P_0 - P$, correspondant à ces essais, sont reproduites sur la Figure 11. Celle-ci montre que la vitesse de réaction est sensiblement la même pour les trois mélanges considérés. Les transformées linéaires, correspondant à la loi du premier ordre, des courbes précédentes sont représentées sur la Figure 12. Pour les mélanges non-stoechiométriques, le tracé est effectué en portant $\log p_0/p$ en fonction du temps, p_0 et p étant respectivement les pressions aux temps zéro et t du réactif qui n'est pas en excès. Pour le mélange stoechiométrique, il suffit de porter en ordonnée $\log P_0/P$,

P_0 et P étant alors les pressions totales. Pour les trois mélanges, les points s'alignent sensiblement sur une même droite.

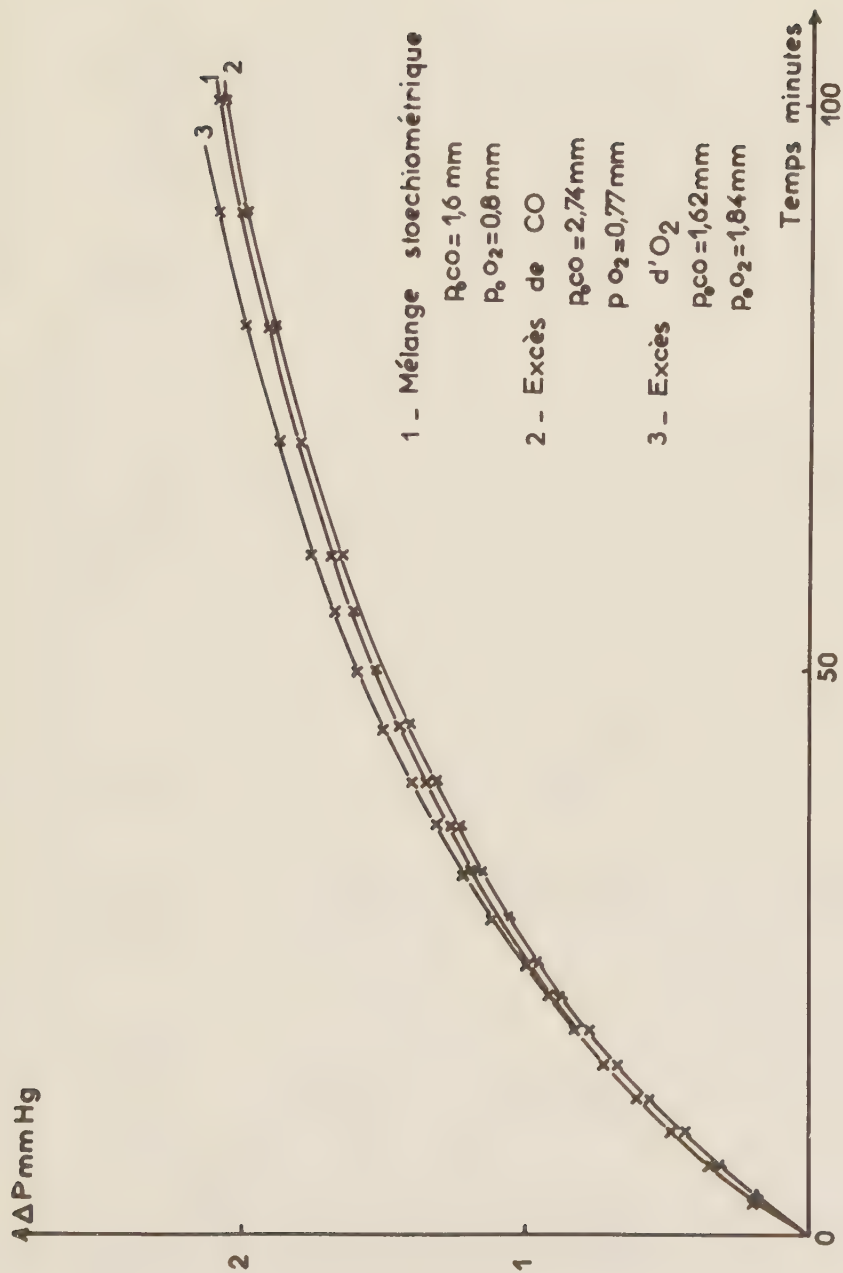


Fig. 11

Variations de la diminution de pression
 $\Delta P = P_0 - P$ en fonction du temps

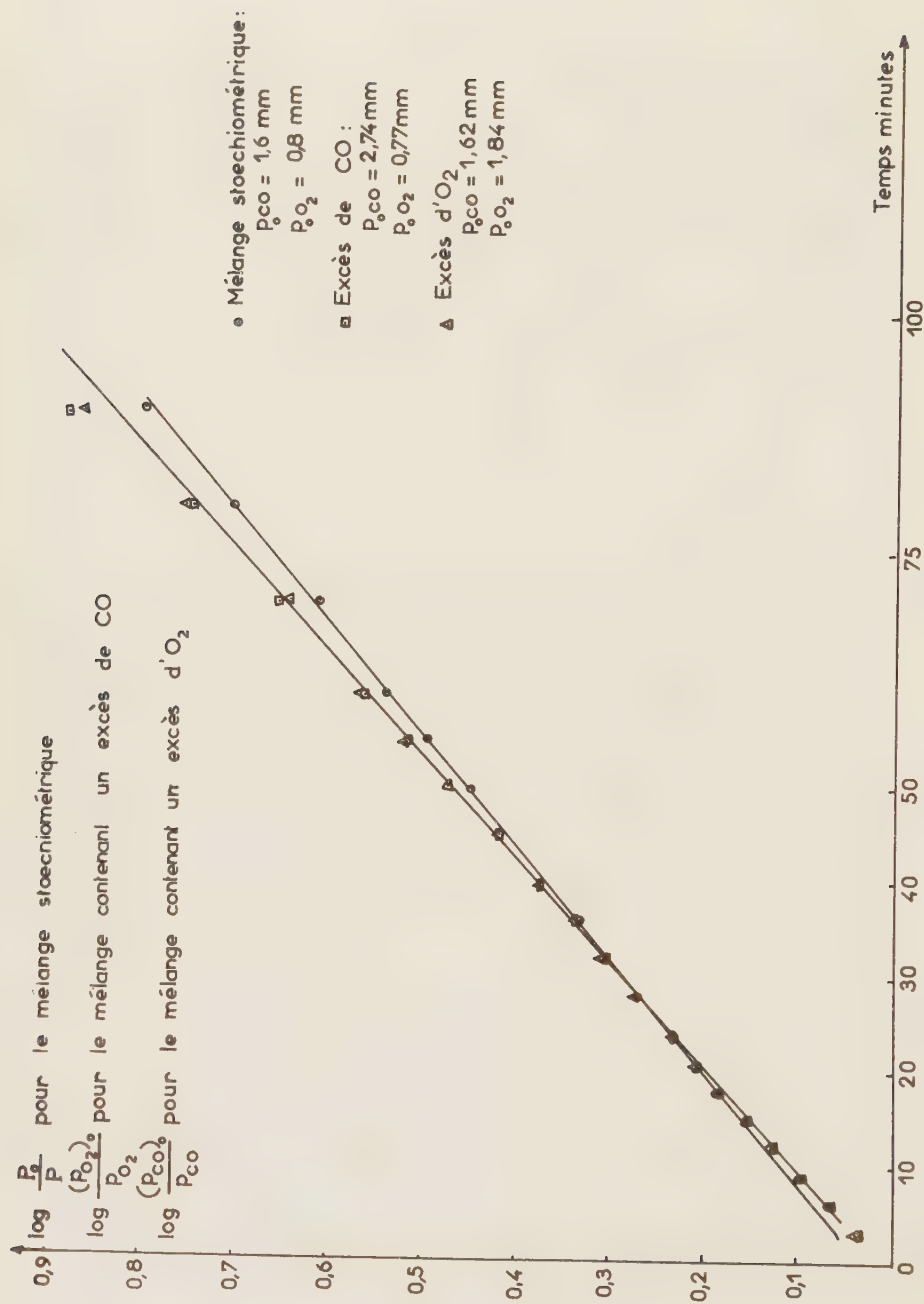


Fig. 12
Transformées linéaires des courbes de la
figure 11 selon la loi du 1^{er} ordre

L'interprétation la plus immédiate de ces résultats consisterait à admettre que dans un mélange excédentaire en oxygène, les ordres partiels sont un par rapport à l'oxyde de carbone et zéro par rapport à l'oxygène. De même, dans le cas d'un mélange riche en oxyde de carbone, l'ordre partiel serait maintenant nul par rapport à ce gaz et la réaction deviendrait du premier ordre par rapport à l'oxygène.

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood permettrait d'expliquer ces faits dans un cas particulier. La vitesse de la réaction, selon ce mécanisme, s'écrit :

$$dp_{CO_2}/dt = k \theta_{O_2} \cdot \theta_{CO}$$

θ représentant la fraction de la surface recouverte par un réactif. Si, dans le cas du mélange riche en oxygène, on suppose un recouvrement important de la surface du catalyseur par ce gaz, alors que l'adsorption de l'oxyde de carbone est faible, en admettant que ces deux adsorptions obéissent à l'isotherme de Langmuir, celle-ci prend pour chaque gaz, sa forme limite, soit :

$$\theta_{O_2} = Cte \quad \text{et} \quad \theta_{CO} = Cte \cdot p_{CO}$$

$$\text{donc :} \quad dp_{CO_2}/dt = Cte \cdot p_{CO}$$

c'est-à-dire que la réaction est du premier ordre par rapport à l'oxyde de carbone dans le mélange riche en oxygène.

Mais alors, pour le mélange excédentaire en oxyde de carbone, le raisonnement doit être inversé. Ce gaz est maintenant fortement adsorbé tandis que l'adsorption d'oxygène est faible. La vitesse de la réaction devient :

$$dp_{CO_2}/dt = Cte \cdot p_{O_2}$$

La réaction est ainsi du premier ordre par rapport à l'oxygène et d'ordre nul par rapport au combustible.

En fait, un tel renversement de la situation n'est pas vraisemblable. Il n'est pas logique de supposer, en effet, que pour les faibles variations de pression partielle qu'impliquent nos expériences, le recouvrement de la surface par chaque gaz varie autant que l'exigerait le raisonnement précédent.

La seule explication est, qu'en cours de réaction, les ordres partiels par rapport aux deux réactifs sont approximativement nuls, l'ordre global un, suivi par la réaction, n'étant qu'apparent. En effet, tout mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène évolue selon la loi du premier ordre comme le mélange stoechiométrique correspondant (Figures 11 et 12), il n'est donc pas possible d'attribuer tout ou partie de cet ordre global à l'un ou à l'autre réactifs. En conséquence, un processus perturbateur intervient sûrement en cours d'évolution. Cela conduit à rechercher l'information cinétique la plus valable, c'est-à-dire l'ordre global et les ordres partiels au temps zéro. Cette détermination risque d'être entachée d'une certaine erreur, étant donné la lenteur de l'injection des réactifs, responsable d'une incertitude sur l'origine des temps, sur la pression et la vitesse initiales.

Dans une étude de la décomposition thermique en phase homogène de l'acétaldéhyde, LETORT (56) avait établi une distinction entre "l'ordre en fonction du temps et l'ordre en fonction des vitesses initiales". Il calculait la vitesse initiale par extrapolation de la droite obtenue dans la méthode différentielle de détermination de l'ordre. La précision de ce calcul est bien supérieure à la mesure expérimentale directe. Il est difficilement applicable à nos résultats. En effet, la représentation graphique des variations de $\log dp_{CO_2} / dt$ en fonction de $\log P$, ou de $\log P/P_0$, conduit

à des points dont l'alignement est assez moyen, notamment au voisinage de l'origine. En conséquence, la valeur extrapolée pour $P/P_0 = 1$ risque d'être assez erronée. Aussi, la vitesse initiale a dû être mesurée expérimentalement (diminution de pression pendant les trois minutes suivant la fin d'injection des réactifs), malgré les erreurs qu'une telle détermination implique nécessairement.

Les résultats obtenus pour des mélanges stoechiométriques, introduits sous différentes pressions initiales, sont rapportés dans le Tableau II. Ces valeurs correspondent à un catalyseur d'activité constante.

Si l'ordre global un, trouvé en cours de réaction, était réel et non pas apparent, la vitesse initiale de la réaction devrait être proportionnelle à la pression initiale selon :

$$\left[dp_{CO_2} / dt \right]_{t=0} = k P_0$$

Les valeurs du Tableau II montrent qu'il n'en est rien.

Tableau II

Pression Initiale mm Hg	Vitesse Initiale Expérimentale mm Hg.mn ⁻¹	Pression Initiale mm Hg	Vitesse Initiale Expérimentale mm Hg.mn ⁻¹
3,24	0,103	1,673	0,079
2,974	0,080	1,629	0,070
2,875	0,089	1,421	0,073
2,250	0,085	1,120	0,064
2,165	0,081	0,800	0,066
1,978	0,087	0,697	0,062
1,718	0,082		

L'ordre global au temps zéro est déterminé en portant le logarithme des vitesses initiales expérimentales en fonction du logarithme de la pression totale initiale (valeurs du Tableau II). La droite moyenne, tracée sur la Figure 13, conduit à la valeur 0,2 pour l'ordre global au temps zéro. Etant donné la faible précision de ces calculs, il semble logique d'admettre que cet ordre est très proche de zéro. Cependant, une interprétation tenant compte de la valeur expérimentale 0,2 sera proposée dans le chapitre suivant.

L'influence de chaque partenaire de la réaction sur la vitesse initiale est examinée dans le Tableau III où sont rassemblées les vitesses initiales mesurées expérimentalement pour des mélanges non stoechiométriques et pour deux mélanges $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ de référence.

Ce tableau montre qu'un excès d'oxygène ou d'oxyde de carbone n'a aucune influence sur la vitesse initiale, ce qui permet de conclure à une valeur pratiquement nulle des ordres partiels au temps zéro. Les expériences décrites dans ce tableau sont indispensables pour montrer que l'ordre global initial voisin de zéro ne résulte pas d'une compensation entre deux ordres partiels de signe contraire.

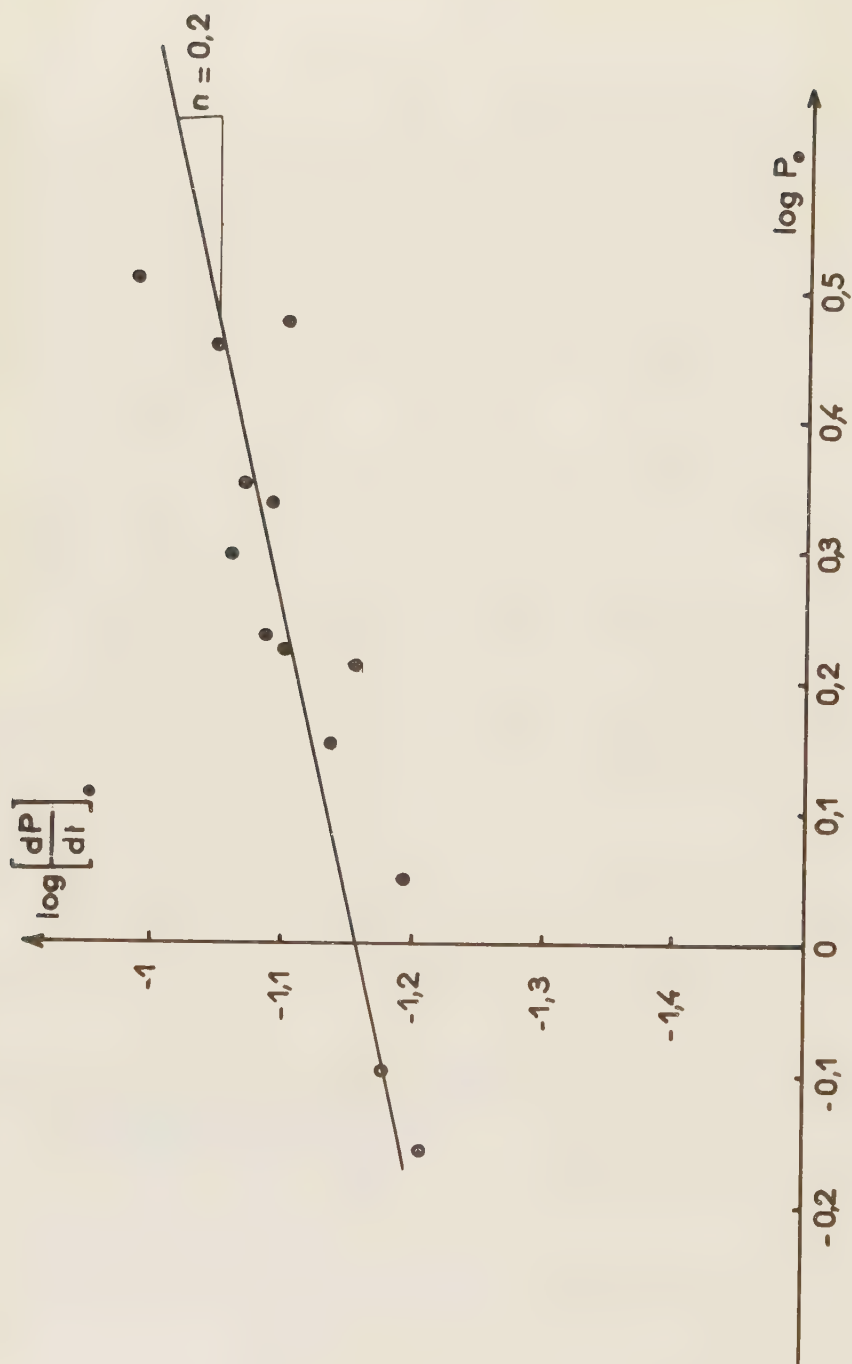


Fig. 13
Détermination de l'ordre initial

Tableau III

Nature du Mélange	Pression totale mm Hg	P _{CO} mm Hg	P _{O₂} mm Hg	Vitesse Initiale Experimentale mm Hg. mn ⁻¹
Stoechio.	1,718	1,145	0,573	0,082
Excès CO	2,630	2,027	0,603	0,090
Excès CO	3,275	2,637	0,638	0,089
Stoechio.	1,978	1,319	0,659	0,087
Excès O ₂	2,694	1,300	1,394	0,094
Excès O ₂	3,364	1,290	2,074	0,087

Les transformées linéaires de la loi du premier ordre (Figure 14), correspondant aux expériences du Tableau II, montrent que cette loi est approximativement vérifiée dans tous les cas et que la pente des droites, c'est-à-dire la constante de vitesse du premier ordre, n'est pas la même pour tous les essais. Elle augmente lorsque la pression initiale diminue. Cette anomalie est caractéristique des processus admettant un ordre au temps zéro différent de l'ordre en cours de réaction (56).

La variation de la constante de vitesse en fonction de la pression initiale est représentée sur la Figure 15. La transformée logarithmique de cette courbe est une droite (Figure 16) de pente - 0,85, ce qu'exprime la relation :

$$k = k' / P_o^{0,85}$$

k' représente la vraie constante de vitesse, puisqu'indépendante des conditions initiales. La vitesse de la réaction, à chaque instant, a pour valeur :

$$dp_{CO_2}/dt = kP = k' P / P_o^{0,85}$$

en particulier, à l'instant zéro :

$$\left[dp_{CO_2}/dt \right]_{t=0} = k P_o = k' P_o^{0,15}$$

Cette méthode d'analyse de nos résultats fournit un ordre initial de 0,15, valeur en bon accord avec la détermination fondée sur les vitesses initiales.

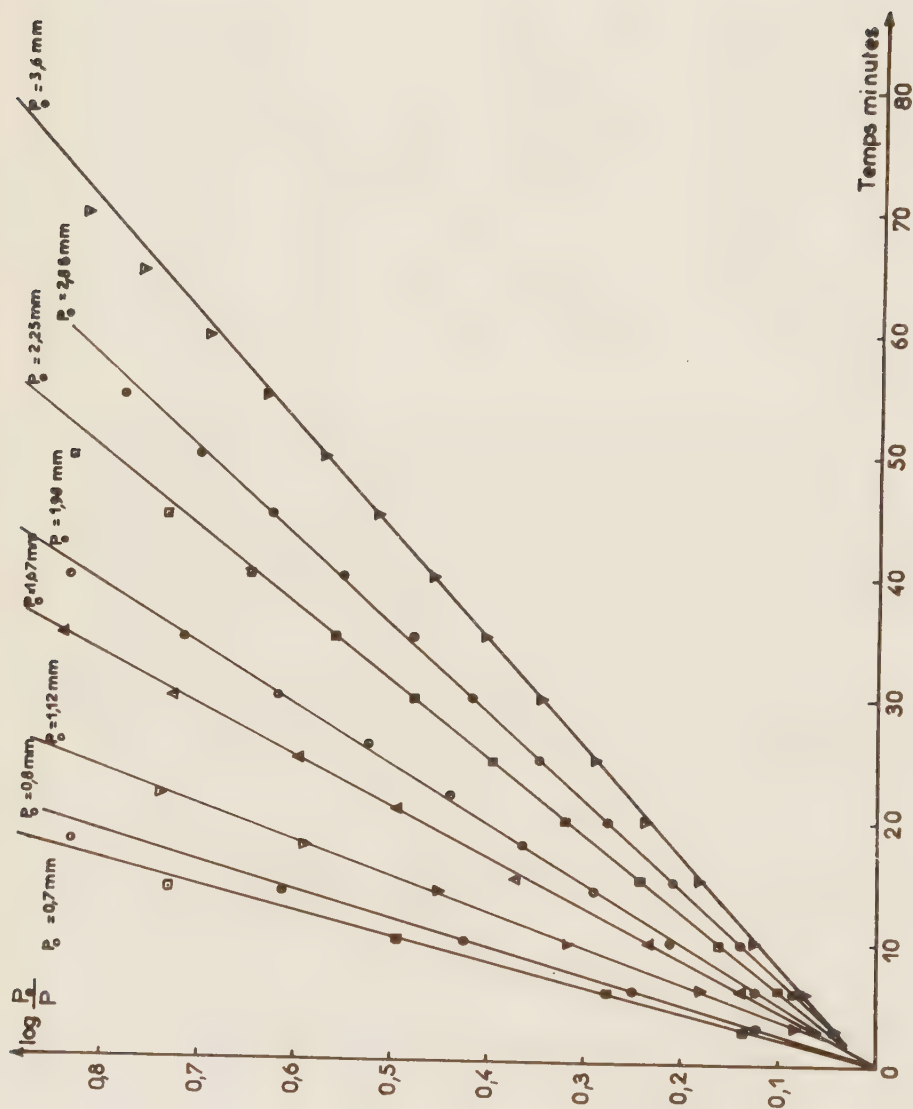


Fig. 14
Transformées linéaires selon la loi du
1^{er} ordre pour diverses pressions initiales P_0

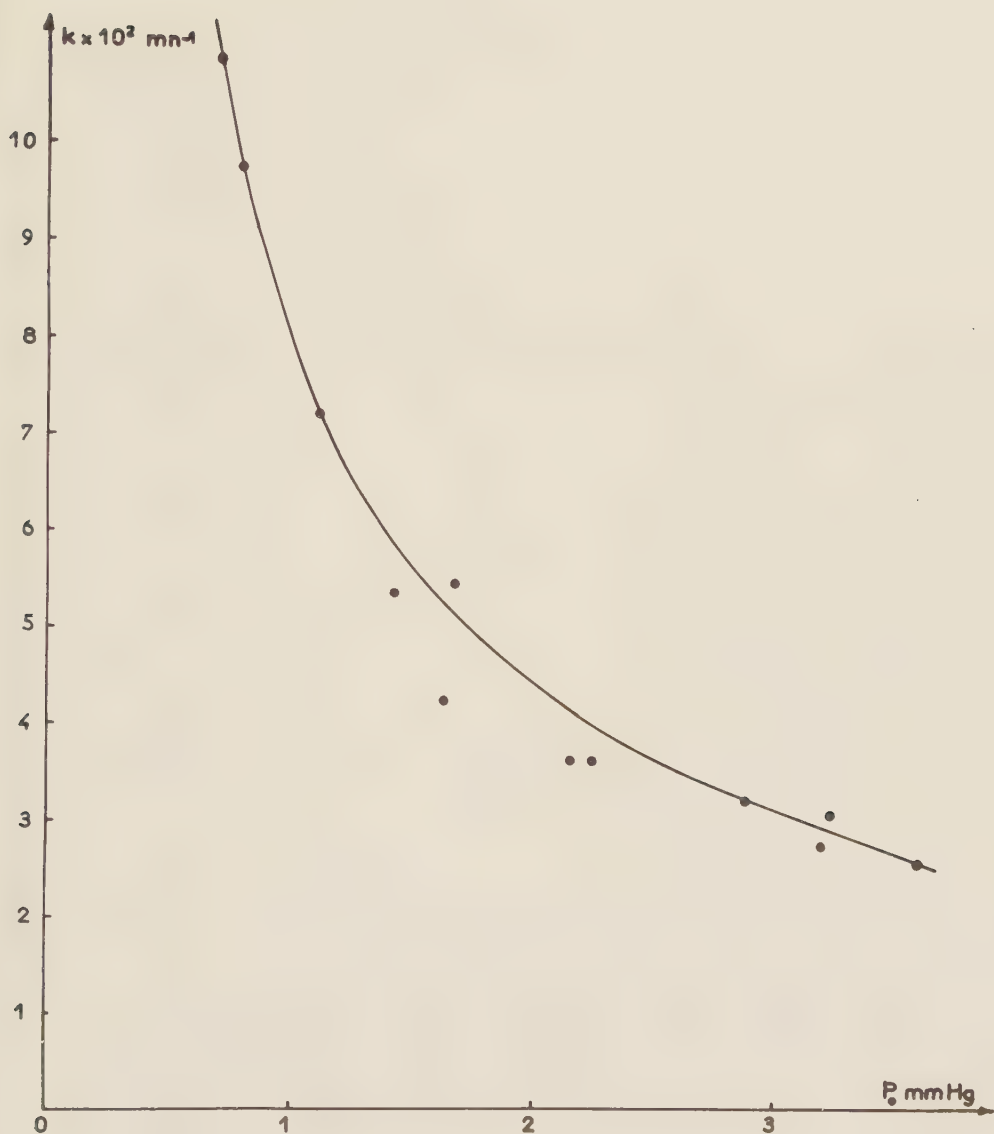


Fig. 15

Variations en fonction de la pression initiale de la constante de vitesse k de la loi du 1er ordre

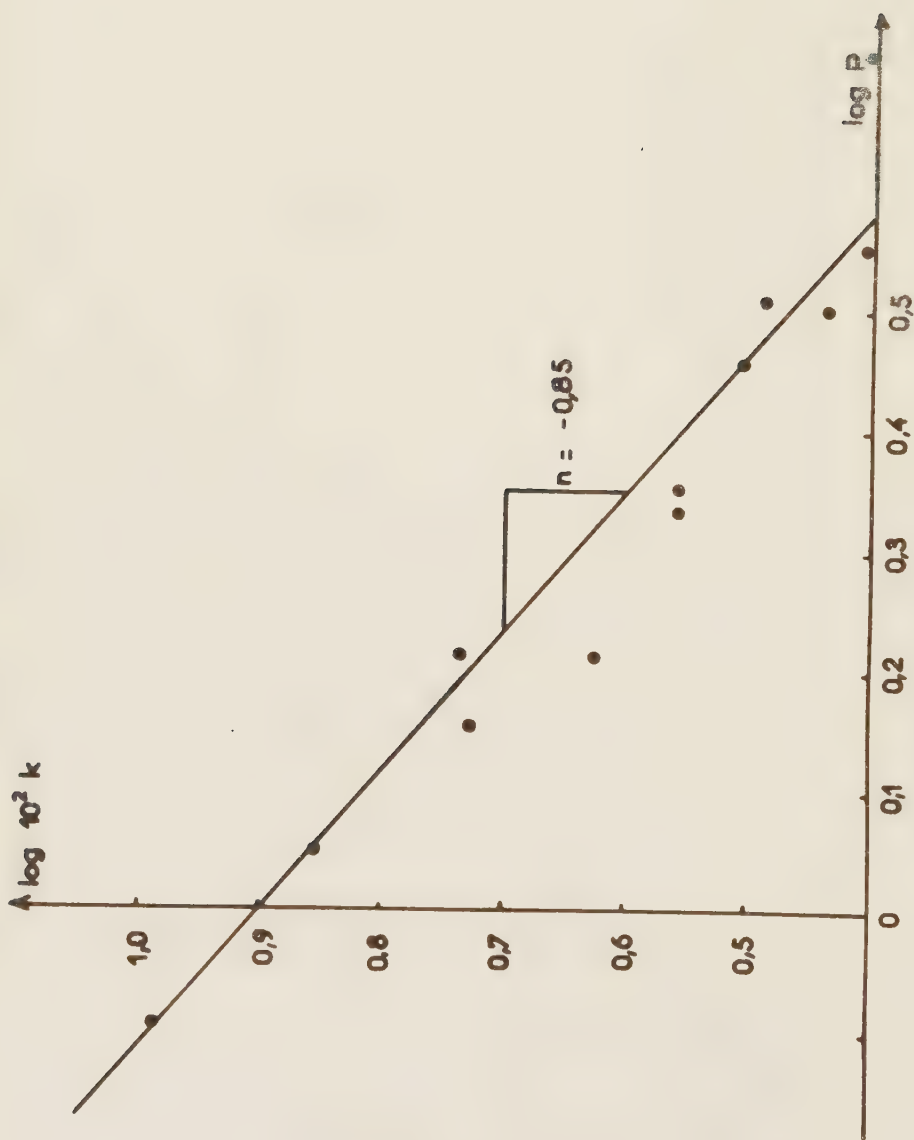


Fig. 16

Transformée logarithmique de la courbe de la figure 15

Lorsqu'une réaction de catalyse de contact admet, initialement et au cours du temps, des ordres partiels et global nuls, la seule explication est que la réaction se produit entre les espèces adsorbées et que la surface du catalyseur est constamment saturée par rapport aux réactifs en présence, puisque les concentrations de la phase gazeuse n'ont aucune influence sur la vitesse. La réaction étudiée dans ce travail répond à ces exigences mais uniquement au temps zéro. En cours d'évolution et en dépit de la saturation de la surface par les réactifs, il se produit une diminution de la vitesse suivant une loi du premier ordre. La disparition de l'un ou l'autre des réactifs ne permet pas de rendre compte de ce ralentissement, les ordres partiels en cours de réaction étant approximativement nuls. La seule interprétation satisfaisante consiste à admettre un effet auto-inhibiteur du gaz carbonique, par blocage des sites actifs de la surface du catalyseur. En l'absence de ce phénomène, la courbe expérimentale représentant le taux de réaction en

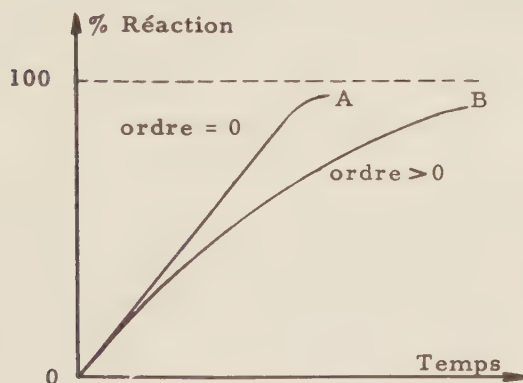


Figure 17

representant le taux de réaction en fonction du temps serait linéaire. (Courbe A, Figure 17), le système évoluant à vitesse constante. En fait, nos résultats expérimentaux montrent que la vitesse décroît (Courbe B, Figure 17). Cette diminution de vitesse, par suite de l'autoinhibition peut être représentée, plus ou moins bien, par une loi du premier ordre par rapport à la pression totale, dans les conditions expérimentales utilisées jusqu'ici. Aussi, semble-t-il logique de qualifier d'apparent l'ordre entier un observé dans toutes les expériences réalisées précédemment.

Quelques confirmations, faisant l'objet du Chapitre V, étayent ces hypothèses.

Dans ces conditions, il est peut-être préférable d'abandonner la loi du premier ordre pour rendre compte de l'effet inhibiteur. Il ne reste alors comme loi de décroissance de la vitesse, qu'une loi exponentielle, comme celle d'Elovich. Cette équation n'implique aucune dépendance entre la vitesse de réaction et la pression des réactifs, seule la surface active du catalyseur limite la vitesse, ce qui semble être le cas dans ces expériences.

Enfin, il est intéressant de comparer ces résultats à ceux des travaux antérieurs effectués dans des conditions expérimentales voisines.

Seuls ROGINSKY et TSELLINSKAYA (10) ainsi que DELL et STONE (29) ont étudié la réaction à température ambiante. L'analogie de nos travaux avec ceux des premiers auteurs (10) se poursuit par l'utilisation d'un appareillage statique fonctionnant sous faible pression avec élimination du gaz carbonique, et la mise en oeuvre d'un oxyde de nickel préparé à température modérée. ROGINSKY et TSELLINSKAYA expliquent l'accord de leurs résultats expérimentaux avec l'équation d'Elovich par une autoinhibition de la réaction par le gaz carbonique. L'étude de DELL et STONE (29) est plus axée sur la calorimétrie que sur la cinétique. Les auteurs trouvent qu'une partie de la surface du catalyseur se recouvre de gaz carbonique malgré la présence d'un piège à azote liquide. Pour des températures plus élevées (50°C), WINTER (12) démontre également l'influence inhibitrice de CO_2 , lorsque celui-ci n'est pas piégé. Dans les mesures de PARRAVANO (43), relatives à des températures modérées (106-174°C), l'ordre par rapport à chaque réactif est égal à 0,5, le gaz carbonique éliminé par une colonne d'ascarite n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Ainsi, pour des températures inférieures à 100°C, l'action inhibitrice du gaz carbonique semble admise par tous les auteurs.

CHAPITRE V

AUTOINHIBITION ET MÉCANISME DE LA RÉACTION CATALYTIQUE

Afin de démontrer l'action inhibitrice du produit de la réaction, plusieurs méthodes expérimentales faisant appel à la présence de gaz carbonique à l'état adsorbé ou en phase gazeuse, ont été utilisées. Dans toutes les expériences décrites ci-après, cette action se traduit par un ralentissement considérable de la réaction et par une augmentation de l'ordre global en fonction du temps. Celui-ci varie aussi avec le rapport quantité de réactifs - masse du catalyseur.

D'autres techniques ont été mises en oeuvre afin de compléter les informations déjà recueillies. L'étude des propriétés électriques du catalyseur en cours de réaction, des mesures d'adsorption chimique et d'activité catalytique de solides traités par les réactifs avant expérience sont examinées dans ce chapitre. Enfin, l'énergie d'activation de la réaction est déterminée en vue de l'établissement d'un mécanisme possible de la catalyse.

1 - AUTOINHIBITION DE LA REACTION

A - Expériences successives avec régénération à 35°C sous pression réduite :

La Figure 18 représente les transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour trois expériences effectuées successivement sur le même catalyseur, chaque essai étant suivi par une mise sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) de l'oxyde de nickel à 35°C au lieu de 200°C. L'activité catalytique du solide diminue notablement d'une expérience à l'autre. ROGINSKY et TSELLINSKAYA (10), WINTER (12) ont également enregistré cette baisse d'activité. En fin de réaction, la surface du catalyseur est partiellement recouverte par du gaz carbonique. Celui-ci est totalement désorbé par traitement du solide à 200°C sous vide, mais il n'est qu'incomplètement éliminé par régénération à 35°C (1) et provoque une diminution de l'activité catalytique.

B - Expériences effectuées en présence de CO₂ gazeux :

A la fin du Chapitre IV, nous avons supposé que la décroissance de la vitesse suivant la loi du premier ordre, provenait de l'auto-inhibition de la catalyse par CO₂. Si la réaction est effectuée en piégeant le gaz carbonique, non plus à la température de l'azote liquide où sa tension de vapeur est pratiquement nulle ($<10^{-8}$ mm Hg), mais à des températures plus élevées, l'augmentation de la pression partielle de CO₂ doit conduire à un effet d'autoinhibition encore plus marqué. La diminution de la vitesse en fonction du temps devrait être plus rapide et, par suite, l'ordre global en cours de réaction, devrait être supérieur à 1. Ces expériences ont été réalisées en utilisant le cryostat à isopentane, décrit précédemment, pour les températures comprises entre -150 et -139°C, et un bain acétone-carbo-glace pour la température de -78°C. Dans ce dernier cas, la pression partielle du gaz carbonique engendré par la réaction croît en cours d'expérience mais demeure trop faible pour que ce gaz se condense partiellement dans le piège.

Lorsque le piège est constitué d'isopentane refroidi, le gaz carbonique n'est condensé qu'à partir de l'instant où sa pression dans l'enceinte réactionnelle devient égale à sa tension de vapeur à la température du bain réfrigérant, ce qui empêche pratiquement toute détermination expérimentale de vitesse initiale. L'imprécision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ dans le maintien



Fig. 18
Transformées linéaires selon la loi
du 1^{er} ordre pour des réactions successives
effectuées sur un catalyseur régénéré à 35°C

d'une température constante entraîne une variation de la tension de vapeur de CO_2 de $\pm 0,01$ mm Hg vers -150°C et de $\pm 0,05$ mm Hg vers -139°C . Cette erreur se répercute sur la pression mesurée. Les expériences décrites ci-dessous ont été effectuées au contact du même catalyseur d'activité constante, sous des pressions initiales du mélange stoechiométrique voisines de 3 mm Hg. Le Tableau IV résume les résultats obtenus.

Tableau IV

Température du piège °C	Tension de vapeur saturante de CO_2 mm Hg	Ordre de la réaction	Temps t pour lequel $P_t = P_o/2$ (*) mn
- 195,0	$<10^{-8}$	1	27
- 149,5	0,067	1	42
- 147,0	0,115	1,12	44
- 144,4	0,190	1,28	46
- 141,6	0,320	1,35	55
- 138,6	0,55	1,50	60
- 78,0	760	2,7	180

(*) P_o et P_t : Pressions du mélange stoechiométrique mesurées aux temps 0 et t.

Les valeurs de l'ordre ont été déterminées par la méthode différentielle (Figure 19). Les points expérimentaux s'alignent assez bien dans le domaine 15-70 % de réaction. Il n'a pas été jugé nécessaire de contrôler cet ordre par la méthode intégrale, puisqu'il n'est qu'apparent et ne correspond à aucun mécanisme réactionnel déterminé.

Il n'est pas possible de comparer entre-elles les constantes de vitesse car elles sont relatives à des ordres différents excepté pour les expériences satisfaisant au premier ordre, réalisées avec les pièges à -195°C (azote liquide) et à $-149,5^\circ\text{C}$. Les constantes de vitesse sont alors respectivement égales à $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ et $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$. Si la pression partielle de 0,067 mm Hg de CO_2 n'a pas sensiblement modifié l'ordre, elle n'en a pas moins considérablement ralenti la réaction en abaissant la constante de vitesse. La dernière colonne du Tableau IV traduit d'ailleurs parfaitement ce ralentissement. Pour des pressions partielles de CO_2 plus élevées, l'auto-inhibition se manifeste par une augmentation de l'ordre et du temps nécessaire à une diminution de moitié de la pression initiale du mélange stoechiométrique. Ce temps est un peu différent du temps de demi-réaction, étant donné

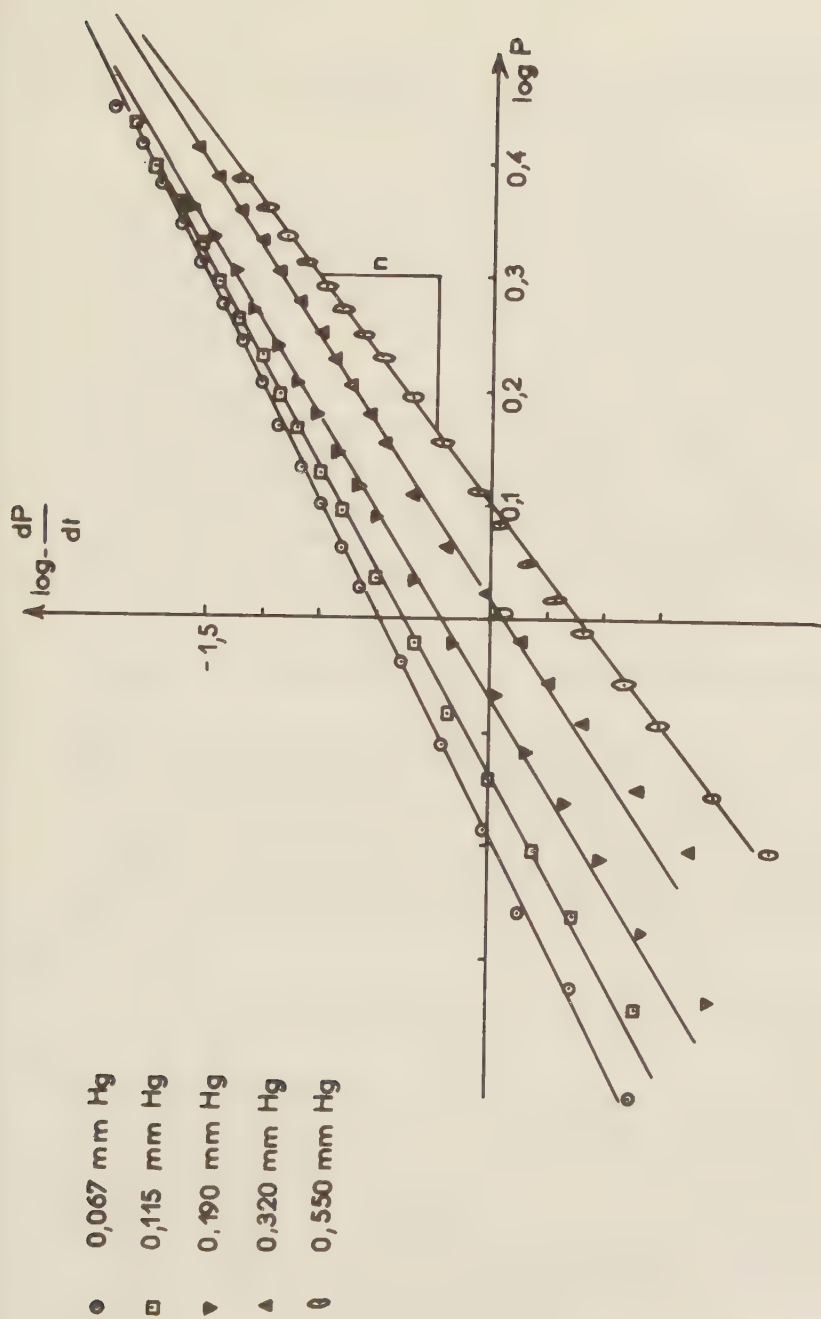


Fig. 19
Détermination de l'ordre par la méthode différentielle pour différentes pressions partielles de CO_2 .

la lenteur d'injection du mélange. Il permet cependant de caractériser avec une précision suffisante une expérience donnée, si les conditions opératoires sont identiques pour tous les essais à comparer.

Lorsque le bain réfrigérant est constitué par un mélange acétone-carboglance, le gaz carbonique s'accumule au cours de la réaction, le piège n'assurant plus que la condensation de la vapeur de mercure. La valeur 2,7 pour l'ordre de la réaction ne s'applique, de manière approximative d'ailleurs, que pour un taux de transformation compris entre 25 et 65 %. Pour le début de la réaction, la valeur de l'ordre est d'environ 5.

L'équation d'Elovich permet également de rendre compte des résultats cinétiques observés. La Figure 20 représente les transformées linéaires correspondant aux expériences réalisées en présence de diverses pressions de gaz carbonique. La limite supérieure d'application de cette équation diminue lorsque la pression partielle de CO_2 croît, la réaction est de plus en plus ralentie et tend vers l'inhibition complète. La relation d'Elovich s'applique aussi lorsque le gaz carbonique n'est pas piégé (Figure 21).

C - Introduction de gaz carbonique mélangé aux réactifs à l'instant initial :

Ces essais doivent être effectués avec un piège à carboglance. Une pression de 0,8 mm Hg de gaz carbonique a été ajoutée à un mélange stoechiométrique de pression totale 2,4 mm Hg. Dans ces conditions, la réaction est un peu plus lente que celle d'un mélange des réactifs seuls, comme le montrent les transformées linéaires d'Elovich de la Figure 21 (A : réactifs seuls ; B : réactifs + CO_2 ; piège à carboglance dans les deux cas).

D - Recouvrement de la surface par CO_2 avant la réaction :

L'étude de l'adsorption des gaz par l'oxyde de nickel a précédemment montré (1) que ni l'oxyde de carbone, ni l'oxygène ne peuvent s'adsorber sur une surface recouverte par le gaz carbonique. En vue d'examiner l'influence de CO_2 adsorbé préalablement à la réaction, la surface d'un catalyseur, ayant atteint l'activité constante, a été saturée à 35°C par le gaz carbonique sous une pression de 15 mm Hg. A l'équilibre, la quantité de CO_2 fixée est de 12 cm^3/g . Après désorption sous 10^{-6} mm Hg à la même température, 7,5 cm^3/g restent adsorbés. La Figure 22 représente les variations du taux de la réaction, en fonction du temps au cours d'expé-

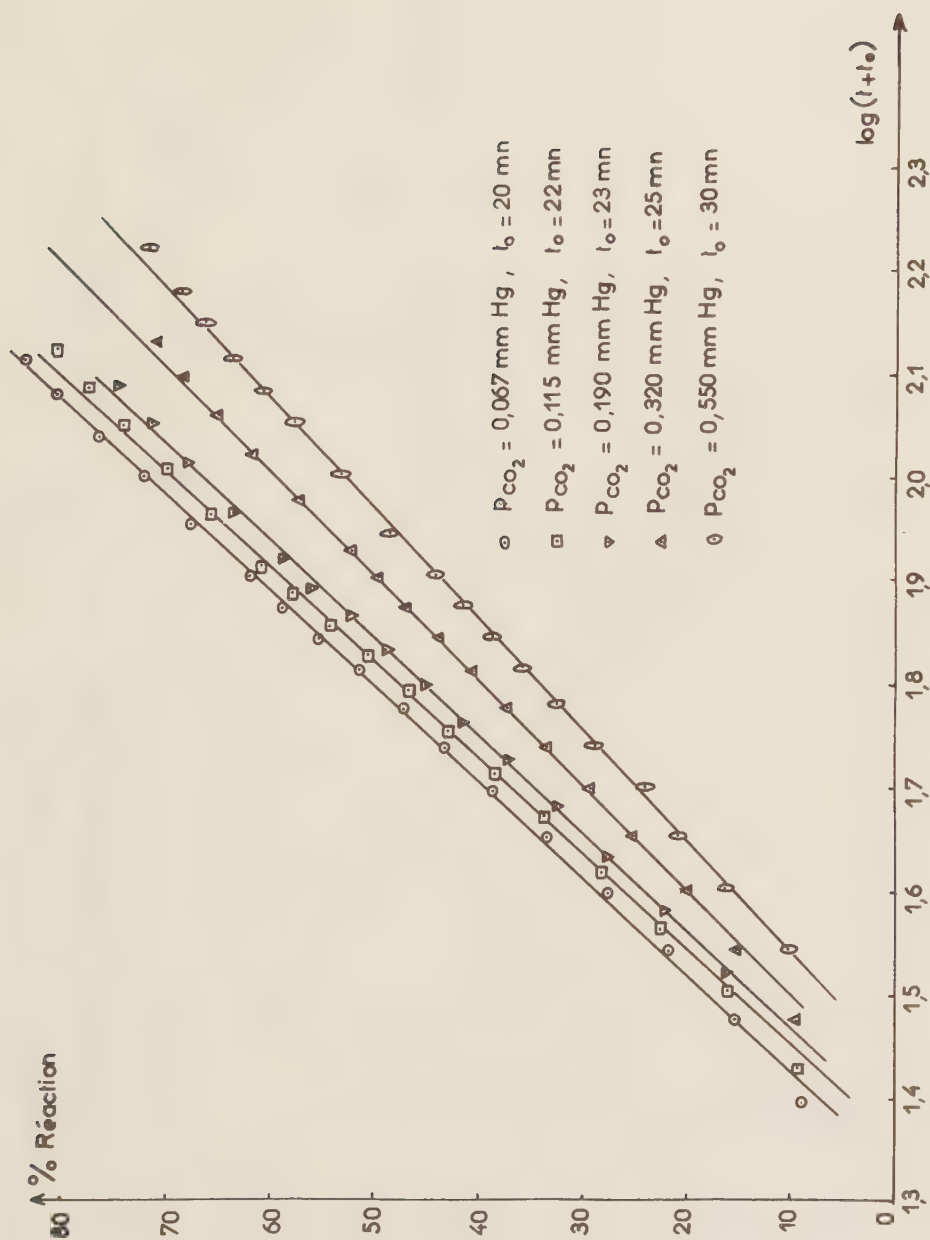


Fig. 20 Transformées linéaires selon l'équation d'Elovich pour des expériences réalisées en présence de différentes pressions partielles de CO_2

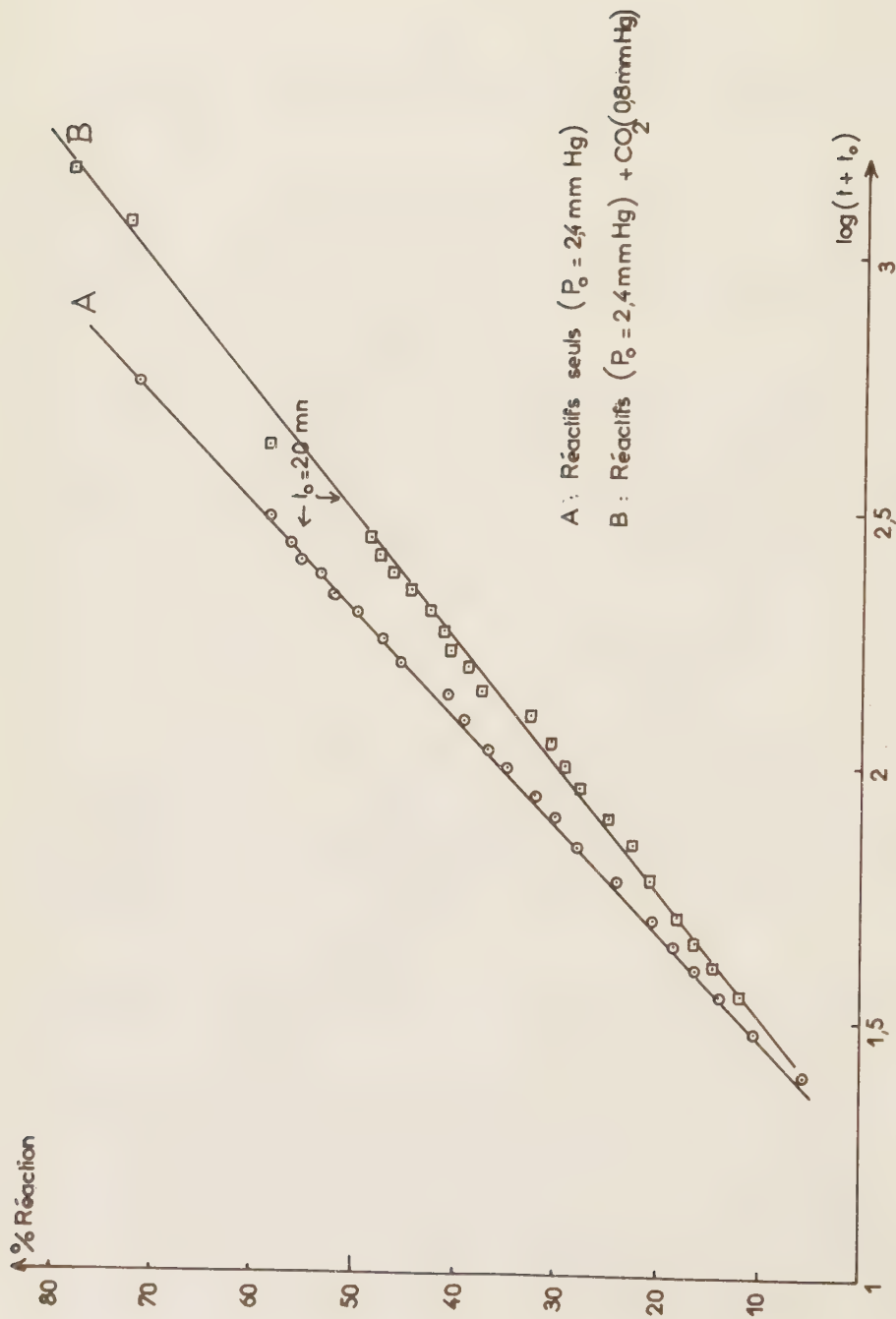


Fig. 21 Transformées linéaires selon l'équation d'Elovich pour des expériences réalisées avec un piège à carboglace.

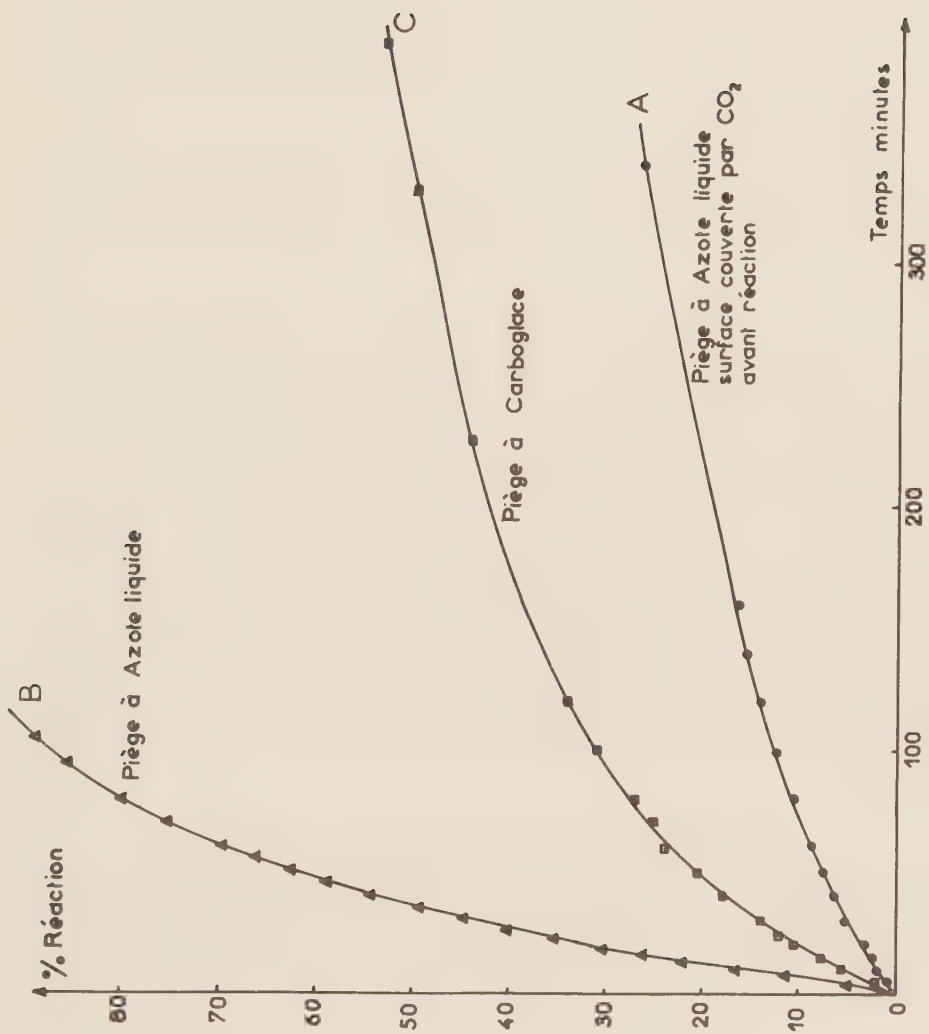


Fig. 22

Variations du taux de la réaction en fonction du temps.

riences réalisées avec des mélanges stoechiométriques au contact du solide ainsi traité (A) et, à titre de comparaison, du catalyseur non traité (B et C). Dans les essais (A et B), le gaz carbonique est condensé dans l'azote liquide tandis que dans (C), il n'est pas éliminé (piège à carboglace). Le temps au bout duquel la pression initiale a diminué de moitié est de 22 heures (A), 35 minutes (B), 330 minutes (C). L'oxyde de nickel, pré-traité par CO_2 , n'adsorbe que faiblement les réactifs (0,2 % en poids au lieu de 1,2 %). Les trois expériences (A), (B) et (C) confirment l'action inhibitrice du gaz carbonique.

Pour l'essai (A), la méthode différentielle de détermination de l'ordre ne conduit pas à un résultat satisfaisant (ordre d'environ 6). L'équation d'Elovich permet de représenter les résultats expérimentaux (Figure 23).

Les expériences décrites ci-dessus ont permis de mettre en évidence l'autoinhibition de la réaction catalytique par le gaz carbonique engendré ou ajouté au mélange initial de réactifs. La décroissance de la vitesse observée en cours de réaction peut être expliquée par la diminution de la surface active du catalyseur provoquée par l'adsorption du gaz carbonique. Ce résultat peut s'exprimer, d'une manière voisine, en considérant la désorption du gaz carbonique comme l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel. Lors d'une mise en contact rapide des réactifs avec un catalyseur de grande activité, la chaleur dégagée par la chimisorption et par la réaction ne peut être évacuée et provoque un échauffement de l'oxyde de nickel (Chapitre IV). La désorption du gaz carbonique est alors rapide et ne limite plus la vitesse de transformation qui devient très élevée. La catalyse prend une allure semi-adiabatique. Par contre, si l'introduction est effectuée lentement, le phénomène limitant la vitesse peut prendre place, la surface se recouvre de gaz carbonique, et la réaction se déroule normalement.

Les essais effectués en condensant le gaz carbonique à différentes températures ont montré que l'ordre global en fonction du temps dépend de la pression partielle de CO_2 , confirmant ainsi le qualificatif "apparent" attribué à l'ordre 1 observé au cours des expériences du Chapitre précédent. Les résultats ci-après en fournissent une nouvelle preuve.

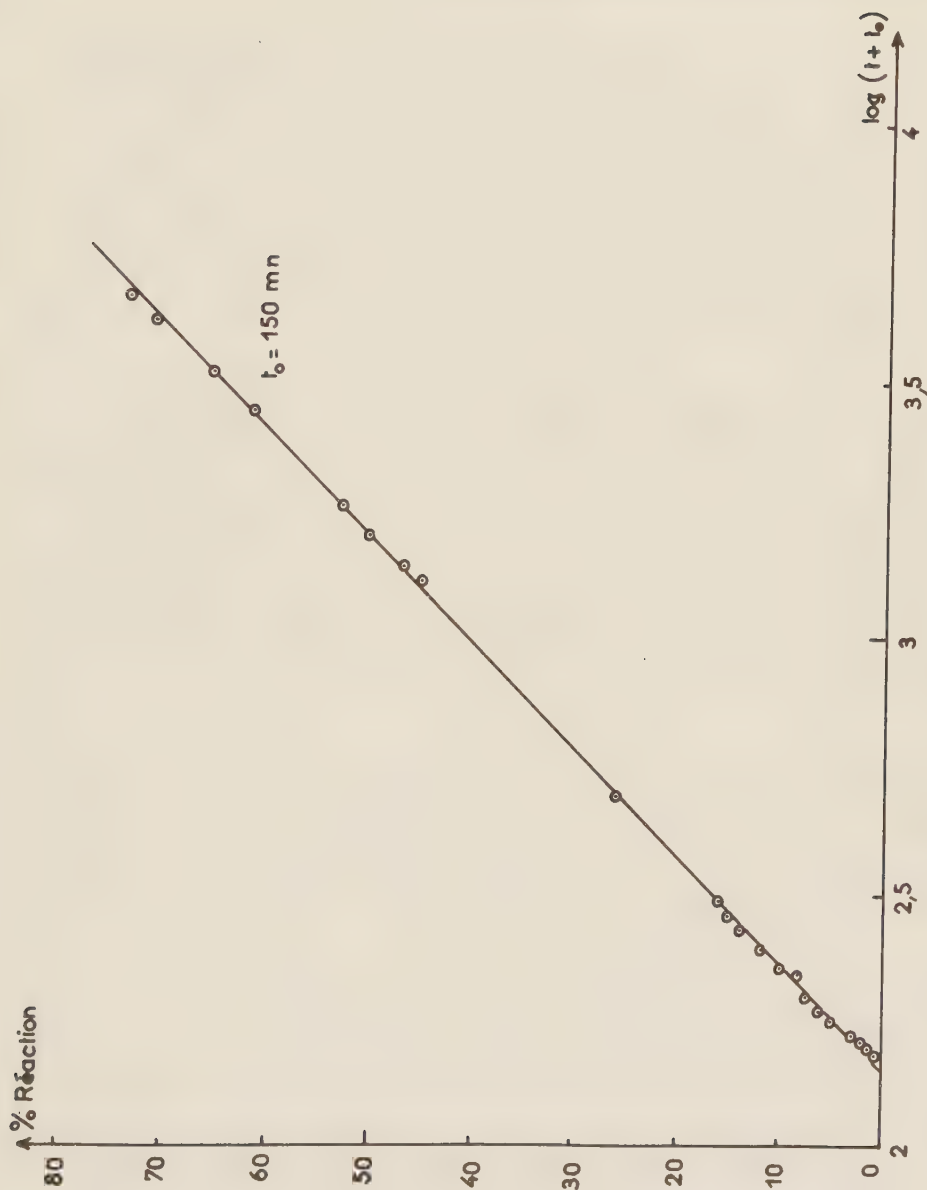


Fig. 23 Transformée linéaire selon l'équation d'Elovich pour une expérience effectuée après traitement du catalyseur par CO_2 .

2 - INFLUENCE DE LA MASSE DU CATALYSEUR

La Figure 24 représente les transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences effectuées au contact de 64 mg (A) et de 30 mg (B) d'oxyde de nickel avec la même pression initiale du mélange stoechiométrique (2,75 mm Hg). Avant la réaction, l'oxyde fraîchement préparé a été activé pendant 6 heures sous 10 mm Hg d'oxygène afin d'acquérir une activité comparable à celle atteinte après 4-5 réactions et régénérations successives. Cette méthode d'activation est décrite plus en détails au cours de ce chapitre. Les courbes A' et B' ont été enregistrées après la régénération qui a suivi A et B. Une légère augmentation de l'activité catalytique se produit comme le montrent les positions respectives des quatre courbes.

Le fait le plus remarquable est que la loi du 1^{er} ordre est vérifiée par les expériences A et A' relatives à la masse de catalyseur de 64 mg, qui est du même ordre de grandeur que celle utilisée dans toutes les expériences réalisées jusqu'ici, alors que pour B et B' (30 mg de catalyseur) les points expérimentaux ne sont pas alignés. La détermination de l'ordre par la méthode différentielle fournit la valeur 1,4 pour les essais B et B'. Il n'est donc pas justifié de comparer les constantes de vitesse des réactions A et B avec celles de A' et B'. Par contre, il est possible de comparer les temps au bout desquels la pression initiale diminue de moitié. Ces valeurs apparaissent inversement proportionnelles à la masse du catalyseur (Tableau V).

Tableau V

Expérience	Masse du Catalyseur	Temps au bout duquel $P_t = P_o/2$
	mg	mn
A	64	31,3
B	30	66
A'	64	24
B'	30	49

Si l'inhibition par le gaz carbonique est seule responsable du ralentissement observé en cours de réaction, la vitesse à tout instant dans les expériences A et A' doit être le double de celle de B et B' car la quantité de gaz carbonique formée par unité de surface est la même mais la

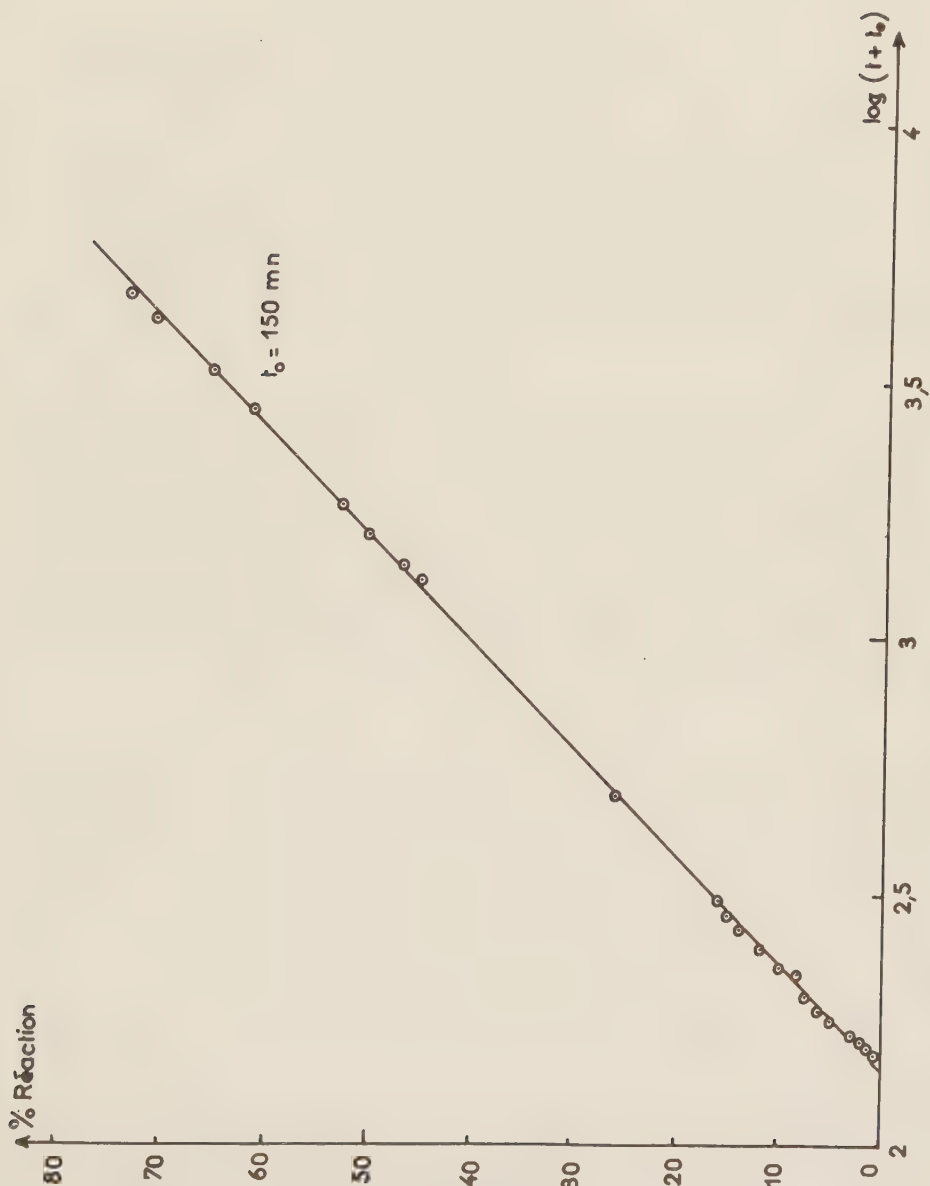


Fig. 23 Transformée linéaire selon l'équation d'Elovich pour une expérience effectuée après traitement du catalyseur par CO_2 .

2 - INFLUENCE DE LA MASSE DU CATALYSEUR

La Figure 24 représente les transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences effectuées au contact de 64 mg (A) et de 30 mg (B) d'oxyde de nickel avec la même pression initiale du mélange stoechiométrique (2,75 mm Hg). Avant la réaction, l'oxyde fraîchement préparé a été activé pendant 6 heures sous 10 mm Hg d'oxygène afin d'acquérir une activité comparable à celle atteinte après 4-5 réactions et régénérations successives. Cette méthode d'activation est décrite plus en détails au cours de ce chapitre. Les courbes A' et B' ont été enregistrées après la régénération qui a suivi A et B. Une légère augmentation de l'activité catalytique se produit comme le montrent les positions respectives des quatre courbes.

Le fait le plus remarquable est que la loi du 1^{er} ordre est vérifiée par les expériences A et A' relatives à la masse de catalyseur de 64 mg, qui est du même ordre de grandeur que celle utilisée dans toutes les expériences réalisées jusqu'ici, alors que pour B et B' (30 mg de catalyseur) les points expérimentaux ne sont pas alignés. La détermination de l'ordre par la méthode différentielle fournit la valeur 1,4 pour les essais B et B'. Il n'est donc pas justifié de comparer les constantes de vitesse des réactions A et B avec celles de A' et B'. Par contre, il est possible de comparer les temps au bout desquels la pression initiale diminue de moitié. Ces valeurs apparaissent inversement proportionnelles à la masse du catalyseur (Tableau V).

Tableau V

Expérience	Masse du Catalyseur	Temps au bout duquel $P_t = P_o/2$
	mg	mn
A	64	31,3
B	30	66
A'	64	24
B'	30	49

Si l'inhibition par le gaz carbonique est seule responsable du ralentissement observé en cours de réaction, la vitesse à tout instant dans les expériences A et A' doit être le double de celle de B et B' car la quantité de gaz carbonique formée par unité de surface est la même mais la

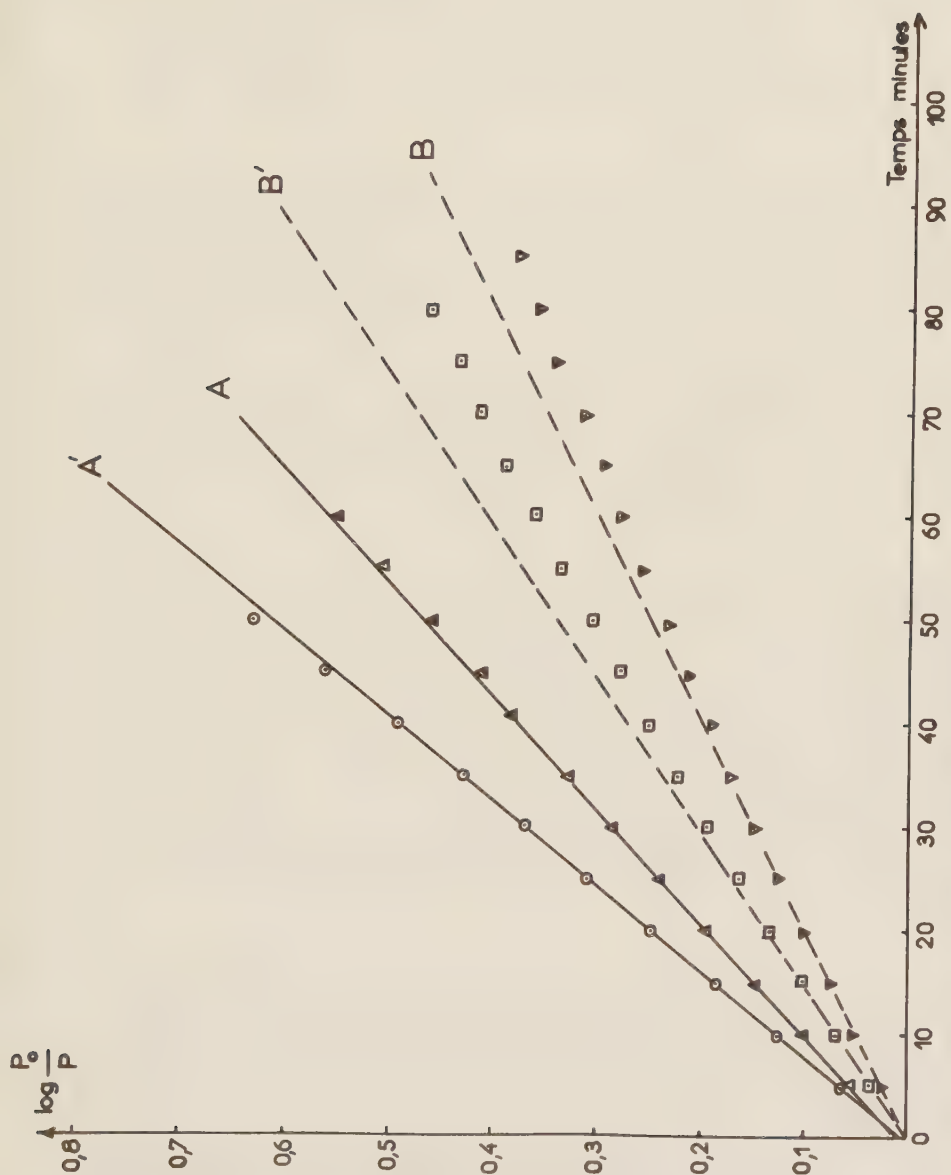


Fig. 2.4 Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences réalisées au contact de masses différentes de catalyseur

surface active est deux fois plus grande dans le premier cas (A et A'). Par contre, la chute de la pression avec le temps, dans un appareil à volume constant, se fait suivant une loi différente pour les essais A et A' et pour B et B'. Si, dans le premier cas (A et A'), la vitesse décroît de façon apparemment proportionnelle à la pression (ordre 1), il ne peut en être de même dans le second (B et B'), ce qui entraîne une variation de l'ordre apparent.

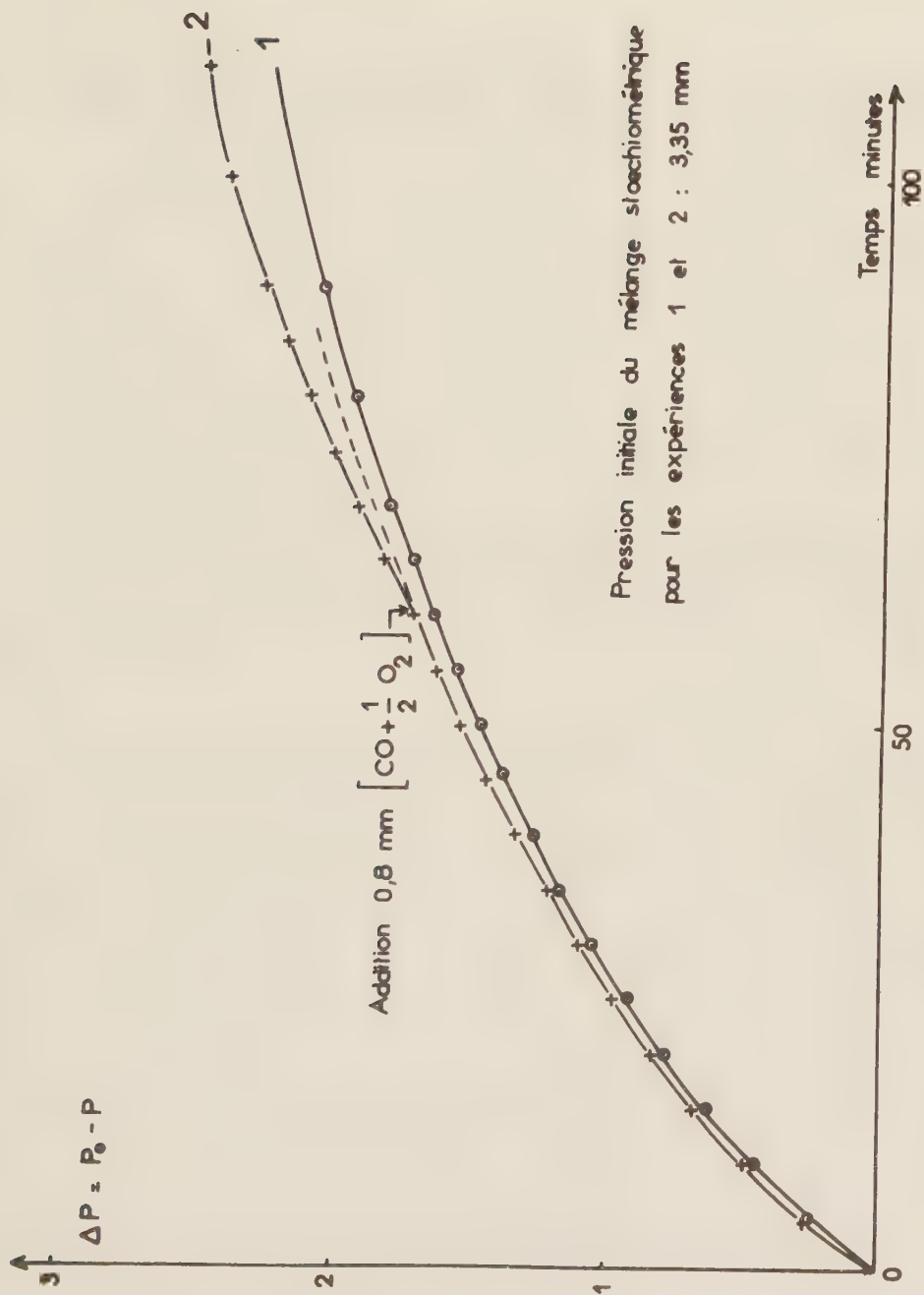
Une variation analogue aurait dû également se produire lors des essais effectués au contact de la même quantité d'oxyde de nickel mais sous des pressions initiales variables du mélange stoechiométrique. La Figure 14 du Chapitre IV montre que la loi du 1er ordre est en fait approximativement vérifiée quelle que soit la quantité de réactifs mise en oeuvre.

Une explication possible de ce désaccord peut être trouvée en examinant l'ordre au temps zéro. S'il est admis que la valeur 0,2 déterminée expérimentalement a une signification physique précise et ne provient pas uniquement des erreurs de mesure, il faut conclure que la surface n'est pas totalement saturée en réactifs, l'isotherme de Langmuir prenant la forme $\theta = b P^m$ avec $m = 0,2$.

En admettant que l'ordre apparent est exactement égal à l'unité, dans les expériences effectuées au contact de 50 mg de catalyseur et sous une pression initiale de 3 mm Hg, une diminution de celle-ci devrait abaisser la valeur de l'ordre à quantité égale d'oxyde de nickel. Si la production de gaz carbonique est constante par unité de surface active, l'inhibition par ce gaz devrait être la même quelle que soit la pression initiale. Cependant, comme la vitesse est proportionnelle à $P^{0,2}$ et que la décroissance de la pression en cours d'expérience, dans un volume constant, est d'autant plus marquée que la quantité de réactifs est plus faible, c'est au cours des essais réalisés avec de faibles pressions initiales que la vitesse diminuera le plus vite. Il en résulte une augmentation de l'ordre apparent par rapport à la valeur qui serait observée si la vitesse était totalement indépendante de la pression.

En considérant de plus les erreurs inhérentes à l'utilisation de la méthode intégrale de détermination de l'ordre (Figure 14), surtout pour les expériences relatives aux faibles pressions initiales pour lesquelles le nombre de points expérimentaux est très restreint, la variation de l'ordre avec la quantité de réactifs a pu échapper aux investigations.

La prise en considération de l'ordre 0,2 par rapport aux réactifs s'appuie par ailleurs sur les résultats expérimentaux représentés par les courbes de la Figure 25. Celles-ci mettent en évidence une faible



Pression initiale du mélange stœchiométrique
pour les expériences 1 et 2 : 3,35 mm

Fig. 25 Courbes expérimentales représentant la diminution de pression ΔP en fonction du temps

augmentation de la vitesse lors de l'injection de mélange réactionnel au cours d'une expérience. Dans les mêmes conditions, l'addition d'un seul réactif n'a jamais entraîné d'accroissement de la vitesse. De même, lors des études effectuées sur les mélanges non stoechiométriques, aucune influence des pressions partielles sur la vitesse de transformation n'a été enregistrée. Il est logique de supposer que l'accroissement de la vitesse n'était pas mesurable dans tous ces essais par suite de la valeur trop faible de l'ordre par rapport aux réactifs.

En résumé, la diminution de la vitesse au cours de la catalyse provient surtout de l'inhibition par le gaz carbonique. Ce phénomène se manifeste, dans un appareil à volume constant, par un ordre en cours de réaction d'autant plus élevé que la pression partielle du gaz carbonique est plus importante, ou que le rapport de la quantité de réactifs à la masse du catalyseur est plus grand. L'ordre vrai par rapport aux réactifs (environ 0,2) ne contribue que pour une faible part à l'ordre total observé.

3 - CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE NICKEL DURANT LA REACTION D'OXYDATION.

L'étude, par les seules méthodes cinétiques, de la réaction d'oxydation ne peut conduire plus avant dans la compréhension du mécanisme réactionnel. Il est nécessaire d'envisager d'autres techniques expérimentales, parmi lesquelles la mesure de la résistance du catalyseur en cours de réaction constituant l'objet de cette partie du Chapitre V. En fin de Chapitre, il sera à nouveau fait appel à des méthodes cinétiques. L'interprétation de leurs résultats nécessitant certaines connaissances apportées par les mesures de résistance, il est préférable de les présenter dans cet ordre.

L'adsorption des gaz tels que CO et CO₂, à température ambiante, par l'oxyde de nickel stoechiométrique se fait sans variation de résistance, donc probablement sans transfert électronique. Par contre, l'oxygène s'adsorbe sous forme ionique à la même température, la résistivité diminuant d'une valeur initiale supérieure à 10¹² Ωcm jusqu'à 10⁶ Ωcm (7).

L'hydroxyde de nickel est disposé entre les deux électrodes de la cellule de mesure (Chapitre I). L'échantillon n'est tassé par l'électrode supérieure qu'après la déshydratation à 200°C sous vide, sa quantité est alors réduite à 135 mg de NiO, 0,16 H₂O. Pour une surface d'électrodes de 0,7 cm², l'épaisseur de la poudre comprimée est de 3 mm. Pendant la réaction, suivie dans le temps par la mesure de la pression à la jauge McLéod, l'ensemble piston-électrode supérieure est relevé après chaque mesure de résistance. Malgré ces précautions, l'activité catalytique est toujours inférieure à celle observée dans l'appareil McBain. Cette différence peut s'expliquer par l'état comprimé de la poudre (1 kgf/cm²) responsable d'une certaine difficulté de pénétration des gaz à l'intérieur de celle-ci, alors que dans l'appareil McBain, l'oxyde était disposé dans la nacelle en couche très mince, pratiquement monogranulaire. Cependant, l'ordre de la réaction reste sensiblement égal à un, et l'activité constante est également observée après quatre ou cinq régénérations.

Les variations du taux de la réaction et de la conductivité en fonction du temps sont représentées sur la Figure 26 pour un catalyseur frais (A) et cinq fois régénéré (B). Comme le montrent les courbes de ce graphique, quelle que soit la nature du catalyseur, l'introduction du mélange réactionnel provoque une augmentation très nette et très rapide de la conduc-

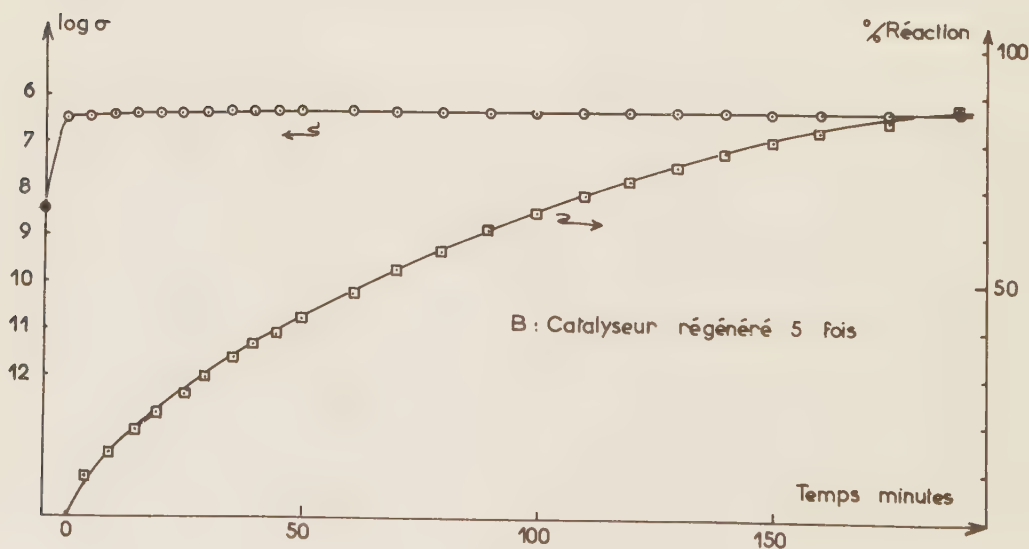
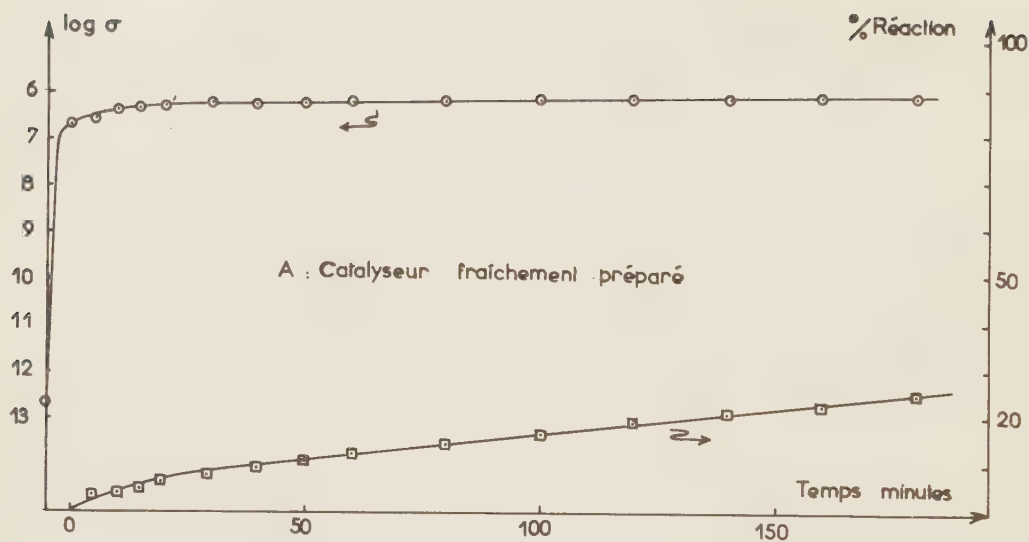


Fig. 26

Variations du taux de la réaction et de la conductivité en fonction du temps

tivité qui se maintient sensiblement constante au cours de la réaction. Dès la première mesure de pression (fin d'injection du mélange, temps zéro de l'expérience), effectuée une dizaine de minutes après le début d'introduction des réactifs, la conductivité du catalyseur a déjà atteint cette valeur stationnaire. Ce fait constitue un indice de la saturation de la surface, dès le début de la réaction, par le réactif ou le complexe d'interaction s'adsorbant avec transfert d'électrons.

Les mesures de résistance ont permis de mettre en évidence une autre propriété de l'oxyde de nickel. En soumettant le catalyseur au cycle habituel d'expériences et de régénérations à 200°C sous vide, il apparaît que sa résistivité, mesurée à la température ambiante après chaque régénération, diminue (Tableau VI).

Tableau VI.

Nature du Catalyseur	Fraîchement préparé	Régénéré				
		1 fois	2 fois	3 fois	4 fois	5 fois
Résistivité Ωcm	$>5.10^{12}$	$>5.10^{12}$	2.10^{11}	2.10^{11}	2.10^{10}	3.10^8

La résistivité de l'oxyde de nickel fraîchement préparé et régénéré une fois n'a pu être mesurée avec précision car ces solides sont trop isolants. La valeur $5.10^{12} \Omega\text{cm}$ correspond à la résistance du câble de mesure. La dernière valeur de $3.10^8 \Omega\text{cm}$, enregistrée pour le catalyseur cinq fois régénéré, n'est plus abaissée par les régénérations ultérieures. Cette diminution de la résistivité ne peut être due qu'à la transformation de l'oxyde isolant en semiconducteur p par adsorption d'oxygène. La quantité d'oxygène ainsi fixée, en excès par rapport à la stoechiométrie, doit être faible puisqu'elle n'est pas décelable à la balance McBain. La couleur jaune-vert du catalyseur fraîchement préparé s'est transformée en vert sombre pour le solide cinq fois régénéré. Comme l'excès d'oxygène n'est pas désorbable par chauffage à 200°C sous 10^{-6} mm Hg, la nature de sa liaison avec la surface pourrait être différente de celle formée par adsorption dans les conditions habituelles. La possibilité d'une liaison ionique O^{2-} n'est pas à exclure, l'oxygène du premier type étant fixé sous forme O^- . Lorsque l'oxyde régénéré cinq fois est mis en contact avec de l'oxyde de carbone à la température ambiante, on enregistre une augmentation lente de résistivité qu'il est possible d'attribuer à l'une ou l'autre des réactions :



ou



La résistivité s'accroît de 10^8 à $10^{12} \Omega \text{cm}$ en trois heures tandis que l'oxyde redevient jaune-vert. Par mise sous vide et régénération à 200°C , une résistivité supérieure à $5 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}$ est à nouveau observée, comme pour le catalyseur fraîchement préparé. Par contre, l'activité catalytique du solide ainsi traité n'est pas celle de l'oxyde de nickel fraîchement préparé. Elle n'est que légèrement inférieure à l'activité constante des catalyseurs régénérés au moins cinq fois (Figure 27). Après une nouvelle régénération à 200°C sous vide, la résistivité observée à température ambiante est de $3 \cdot 10^8 \Omega \text{cm}$, ce qui indique que le catalyseur est redevenu semiconducteur. Il est impossible de déterminer avec certitude si la fixation de l'oxygène excédentaire par l'oxyde de nickel s'est produite dès l'injection des réactifs, c'est-à-dire avant la réaction, au cours de celle-ci ou au cours de la régénération à 200°C . Cependant, étant donné la différence entre les énergies de liaison avec la surface de l'oxygène excédentaire (non désorbable à 200°C) et de celui adsorbé à température ambiante (désorbable à 200°C), ce n'est vraisemblablement qu'au cours du chauffage à 200°C que l'excès d'oxygène est fixé par le catalyseur de façon permanente. En conséquence, son influence sur l'activité catalytique ne paraît pas être décisive.

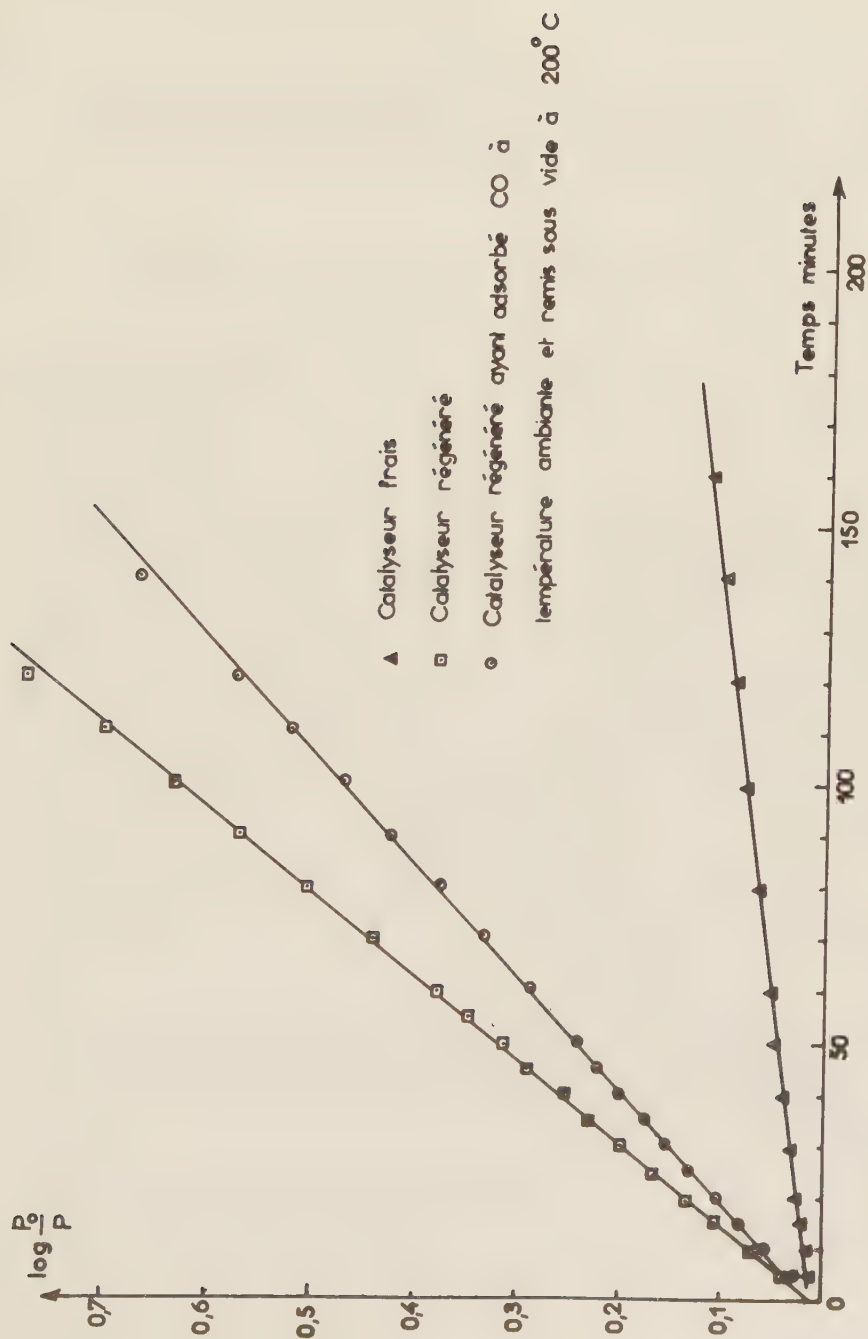


Fig. 27

Transformées linéaires selon la loi du 1er ordre pour des expériences effectuées dans la cellule de conductivité.

4 - ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA REACTION AU CONTACT DE L'OXYDE DE NICKEL TRAITE PAR LES REACTIFS AVANT L'EXPERIENCE.

A - Traitement du catalyseur par l'oxygène à 200°C.

Les mesures de résistance ont montré que l'oxygène excédentaire, fixé par les solides régénérés, n'est pas désorbable par traitement thermique à 200°C sous vide, quelle que soit la durée du chauffage.

Après déshydratation de l'hydroxyde, et avant toute réaction, l'oxyde de nickel a été soumis à l'action de l'oxygène à 200°C sous une pression de 10 mm Hg pendant une vingtaine d'heures. Après ce traitement, l'échantillon est dégazé à 200°C jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-6} mm Hg, puis refroidi à la température de la réaction (35°C). La quantité d'oxygène fixée n'est pas mesurable gravimétriquement. Le solide obtenu est de couleur vert-sombre ou noire, sa résistivité est de l'ordre de $10^6 \Omega \text{cm}$ et son comportement catalytique est notablement différent de celui de l'oxyde fraîchement préparé. En effet, une grande activité catalytique est observée dès la première expérience. Elle se maintient ensuite sensiblement constante pour les essais ultérieurs précédés de régénérations à 200°C, avec une reproductibilité de 20 % environ. Un traitement par l'oxygène à 200°C, après la régénération, accroît légèrement l'activité. La Figure 28 représente les transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences effectuées au contact du même échantillon d'oxyde de nickel, la pression initiale du mélange stoechiométrique étant de 3,4 mm Hg pour tous ces essais.

Le traitement de l'oxyde de nickel fraîchement préparé par l'oxygène à 200°C produit donc le même effet que quatre ou cinq réactions suivies chacune d'une régénération à 200°C sous vide, alors qu'aucune modification d'activité n'est détectable par action de l'oxygène à 35°C sur le catalyseur fraîchement préparé.

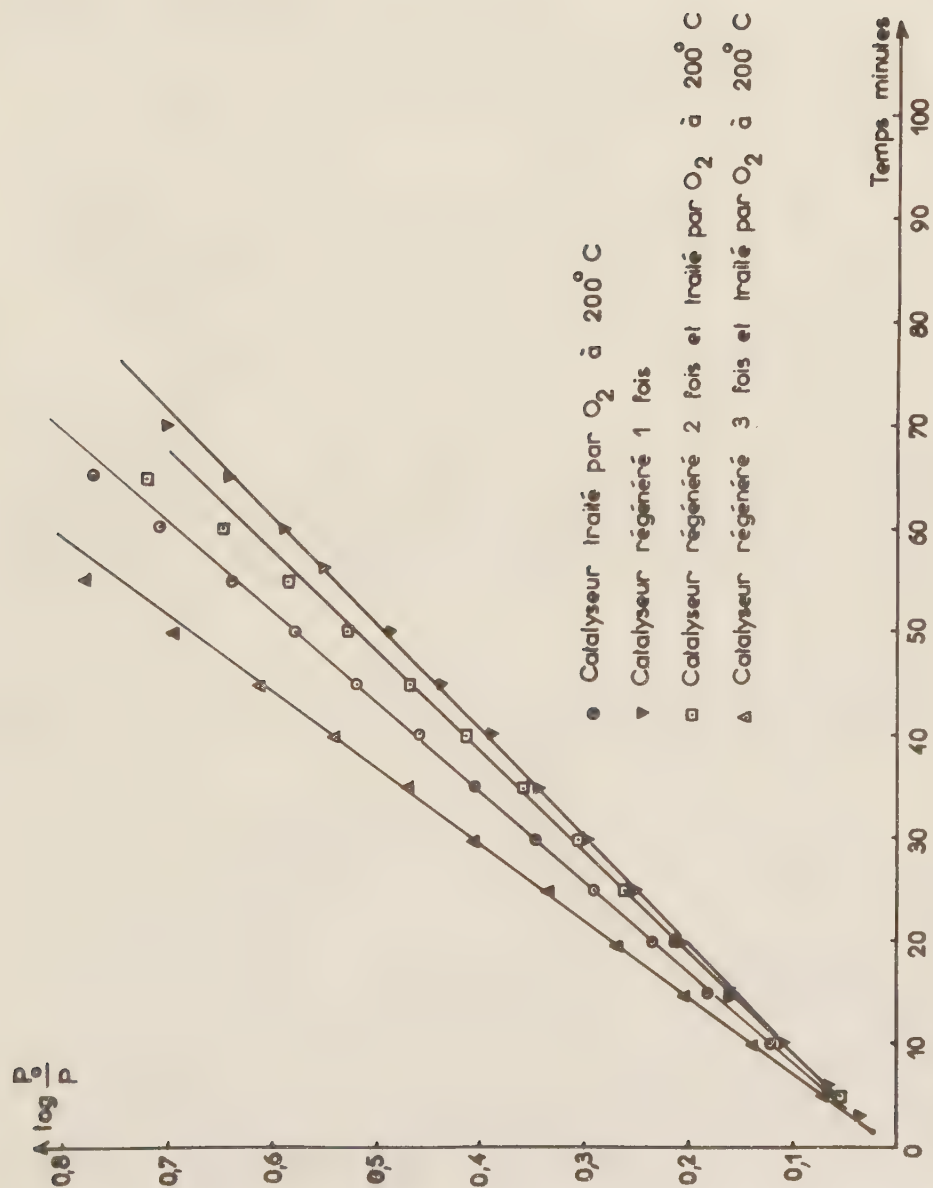


Fig 28 Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences effectuées au contact d'oxyde de nickel activé dans O_2 à $200^\circ C$

B - Traitement du catalyseur par les réactifs à 35°C :

- a) Adsorption des réactifs à 35°C par des catalyseurs fraîchement préparé et activé dans l'oxygène à 200°C .

L'adsorption des réactifs a été étudiée de manière comparative pour l'oxyde de nickel fraîchement préparé et pour le solide activé dans l'oxygène à 200°C, assimilé au catalyseur d'activité constante. Les résultats sont résumés dans le Tableau VII. Les pressions utilisées étaient de l'ordre de 1 mm Hg pour l'oxygène et de 2 mm Hg pour l'oxyde de carbone, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'au cours de la réaction.

Tableau VII

Nature du Catalyseur	Gaz	Quantité ads. en 5 mn cm ³ /g	Quantité ads. à l'équilibre cm ³ /g	Quantité ads. irréversiblement cm ³ /g
Fraîchement préparé	O ₂	1,2	2,2	2
Activé dans O ₂	O ₂	0,5	0,9	0,5
Fraîchement préparé	CO	1,7	8	5
Activé dans O ₂	CO	4,7	6,6	5

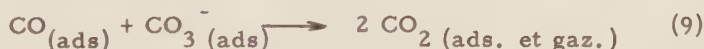
Ce tableau montre que le comportement des deux oxydes est notablement différent. La vitesse initiale d'adsorption de l'oxyde de carbone est supérieure pour le catalyseur activé dans l'oxygène à 200°C, tandis que l'oxygène s'adsorbe plus vite sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé. Les quantités d'oxyde de carbone adsorbées à l'équilibre et irréversiblement sont voisines pour les deux solides. Par contre, l'oxygène s'adsorbe en plus grande quantité sur le catalyseur fraîchement préparé. Ces résultats peuvent être interprétés par la théorie de la chimisorption de HAUFFE (57). Cette théorie implique un transfert électronique entre le gaz et la surface de l'adsorbant. Le traitement par l'oxygène à 200°C provoque la formation d'une charge de surface limitant la vitesse du transfert des électrons. En tenant compte de la nature d'accepteur d'électrons de l'oxygène et de donneur de l'oxyde de carbone, le comportement enregistré est en accord avec la théorie précédente.

Afin d'examiner l'influence sur l'activité catalytique de cette modification de l'adsorption des réactifs, il est nécessaire de se reporter aux équations (1) et (2) du Chapitre III rappelées ci-dessous :



L'adsorption d'oxygène étant plus rapide et plus importante sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé que sur le solide activé à 200°C dans l'oxygène, ou régénéré, la quantité de gaz carbonique formé par interaction avec CO gazeux selon l'équation (1) sera plus grande sur le premier type de catalyseur. L'expérience montre que la mise sous vide des échantillons après adsorptions consécutives d'O₂ et de CO ne provoque aucune condensation appréciable de gaz carbonique dans le piège à azote liquide. Ainsi, le gaz carbonique engendré dans cette étape n'est pas, dans l'ensemble, désorbable.

Sur un catalyseur activé dans l'oxygène à 200°C, la quantité de CO₂ formée par l'équation (1) sera moindre. De plus, par suite de la forte adsorption initiale de CO (Tableau VII), la formation du complexe CO₃⁻ (ads) selon l'équation (2) sera facilitée. Par réaction ultérieure avec l'oxyde de carbone, ce complexe est détruit :



La décomposition est pratiquement totale pour des pressions de CO élevées (54), elle est seulement partielle à faible pression (7).

L'expérience montre qu'une partie du gaz carbonique formé dans une telle réaction peut être désorbée car elle se retrouve dans le piège à azote liquide après mise sous vide du solide. L'écriture de cette réaction avec CO_(ads) (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood), plutôt qu'avec CO_(gaz) (mécanisme de Rideal) est imposée par la loi cinétique pratiquement indépendante de la pression de l'oxyde de carbone.

La formation, selon l'équation (9), de gaz carbonique en partie désorbable est facilitée sur les catalyseurs activés dans l'oxygène à 200°C ou régénérés, au détriment de la réaction (1). Il ne semble pas, cependant, que la seule modification des caractéristiques d'ordre quantitatif de l'adsorption des réactifs puisse expliquer la très nette augmentation d'activité observée (7-8 fois). Une variation des caractéristiques thermodynamiques, telles que l'énergie de liaison du complexe CO_3^- (ads) avec la surface et la chaleur de désorption du gaz carbonique est probable.

b) Activité catalytique des solides traités par les réactifs à la température de la réaction.

Un même échantillon d'oxyde de nickel, de masse 50 mg et d'activité constante, a été utilisé pour toutes les expériences effectuées sous la même pression initiale de 2,6 mm Hg environ du mélange stoechiométrique. L'un ou l'autre des réactifs était adsorbé à 35°C avant la réaction sous une pression de 10 mm Hg jusqu'à saturation, le solide était ensuite placé sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) avant l'injection du mélange réactionnel. L'influence, sur l'activité catalytique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone adsorbés au préalable, ainsi que celle du complexe CO_3^- formé avant l'essai cinétique, a été examinée. Cette étude n'a pu être réalisée sur des catalyseurs fraîchement préparés en raison du manque de reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus avec ces solides.

- Action de l'oxygène préalablement adsorbé

Dans les conditions expérimentales mentionnées ci-dessus, le catalyseur régénéré fixe irréversiblement $1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'oxygène. Cette adsorption n'entraîne aucune modification sensible de l'activité catalytique comme le montre la Figure 29 représentant les transformées linéaires selon la loi du premier ordre pour des expériences réalisées en présence de catalyseurs traités ou non par l'oxygène. L'ordre un est assez bien vérifié et les pentes des droites sont voisines.

Comme l'oxyde de nickel régénéré contient déjà de l'oxygène (Chapitre V), ce résultat est logique. L'oxygène, préalablement adsorbé, ne modifie pas les caractéristiques de la surface, il remplace simplement celui qui s'adsorbe rapidement, au moment de l'injection du mélange réactionnel sur une surface nue.

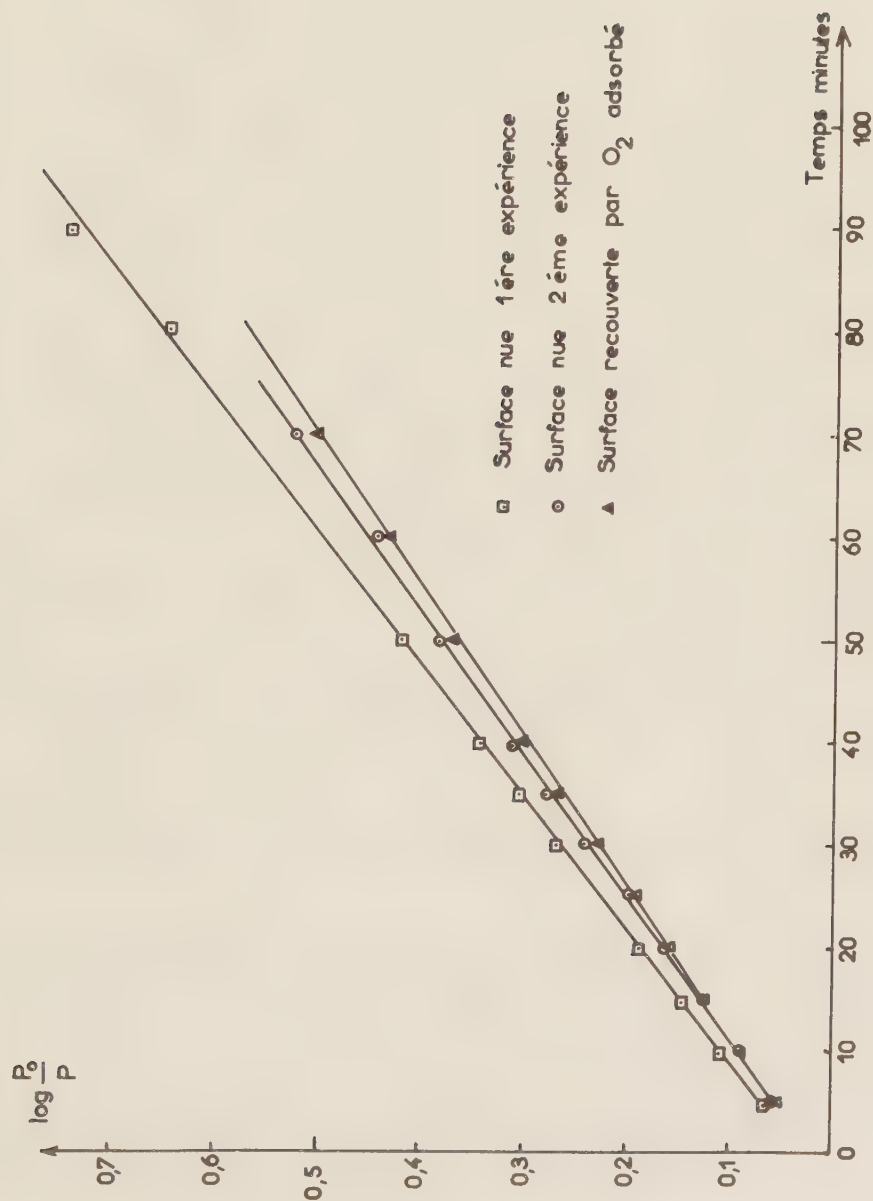


Fig. 29

Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences réalisées au contact d'oxyde de nickel diversement traité.

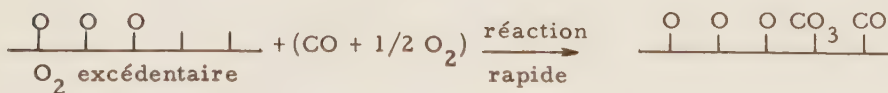
- Action de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé.

Après traitement par l'oxyde de carbone et mise sous vide, il reste environ $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ de ce gaz fixé sur la surface. La Figure 30 montre que les droites confirmant la validité de la loi du premier ordre pour des expériences effectuées au contact de l'oxyde de nickel régénéré, traité ou non par CO, ont des pentes sensiblement différentes. L'examen de cette figure permet de conclure à une baisse d'activité du catalyseur par adsorption d'oxyde de carbone. Ce résultat s'explique en tenant compte de l'excès d'oxygène, par rapport à la stoechiométrie, des solides régénérés. L'adsorption de CO conduit à la formation de gaz carbonique, inhibiteur de la réaction, vraisemblablement par interaction entre $\text{CO}_{(\text{ads})}$ et $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ ou $\text{O}_{(\text{ads})}^{2-}$ (équations 7, 8). Les études de résistivité ont montré que ces réactions étaient lentes et constituaient une possibilité d'extraction de l'oxygène excédentaire. Dans le cas de l'admission du mélange réactionnel sur un oxyde d'activité constante, non traité par CO, il est possible que la réaction (7), ou (8), se produise à un taux plus faible que lors de l'introduction de CO seul, car elle est alors concurrencée par la réaction (2), toujours très rapide. Ces résultats peuvent être représentés par le schéma suivant :

- Adsorption préalable de l'oxyde de carbone par le catalyseur régénéré:



- Admission du mélange des réactifs sur la surface nue du même catalyseur :



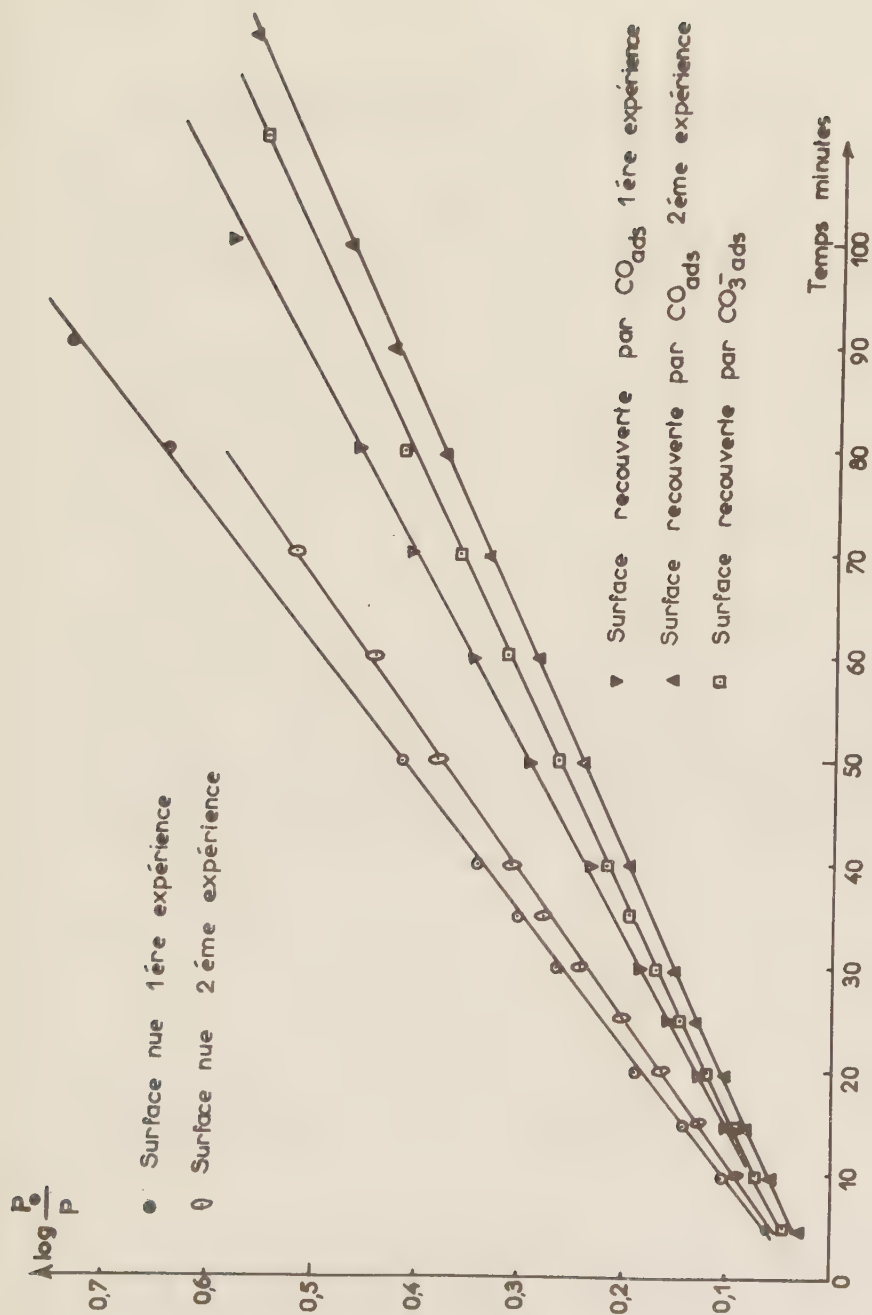


Fig. 30

Transformées linéaires selon la loi du 1^{er} ordre pour des expériences réalisées au contact d'oxyde de nickel diversement traité

- Action de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ formé sur la surface avant l'essai cinétique :

Après traitement par l'oxyde de carbone et mise sous vide du catalyseur, une quantité de CO égale à $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ est adsorbée irréversiblement. Par action de l'oxygène et nouvelle mise sous vide, il se fixe irréversiblement $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ de ce gaz. Dans ces conditions, une partie de la quantité totale de CO adsorbée se transforme en $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ (1) (3) (7).

L'étude de la réaction d'oxydation en présence d'oxyde de nickel régénéré contenant $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ conduit aux mêmes résultats que dans le cas de l'adsorption de CO seul (Figure 30). Ceci est en accord avec le fait, qu'avant $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, il se forme sur la surface du gaz carbonique adsorbé puisque l'oxyde de carbone est fixé avant l'oxygène (voir schéma ci-dessus).

En résumé, l'excès d'oxygène présent dans les catalyseurs régénérés ou activés à 200°C sous 10 mm d' O_2 , permet d'interpréter, en partie, leurs propriétés. Il explique notamment les résultats cinétiques obtenus lors de l'adsorption des réactifs avant une expérience. Par contre, il ne semble pas directement responsable de l'accroissement d'activité des catalyseurs régénérés. Il traduit cependant une modification des propriétés superficielles du catalyseur qui est vraisemblablement la cause de cette augmentation d'activité.

5 - ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION D'OXYDATION.

L'utilisation de l'équation d'Arrhénius permettant le calcul de l'énergie d'activation d'une réaction a déjà été mentionnée au Chapitre III. Sous forme logarithmique, cette relation s'écrit :

$$\text{Log } K = - E_a/RT + \text{Log } A$$

La courbe représentant Log K en fonction de $1/T$ est généralement une droite dont la pente représente, à un facteur près, l'énergie d'activation.

Pour la réaction étudiée, deux possibilités de calcul se présentent suivant qu'il est fait appel aux résultats cinétiques initiaux ou à ceux enregistrés en cours d'expérience. LETORT (56), en face du même problème, a utilisé exclusivement les vitesses initiales, seules données susceptibles d'une représentation mathématique cohérente, l'ordre en cours de réaction variant quelque peu d'une expérience à l'autre.

Pour des raisons assez analogues, la même méthode de calcul a été employée. En effet, il a été montré précédemment que si la loi du premier ordre est plus ou moins bien applicable mathématiquement, dans certaines conditions expérimentales, à l'évolution réactionnelle au cours du temps, elle n'implique pas une diminution de vitesse provoquée par la disparition des réactifs comme dans le cas général. En conséquence, la valeur de la constante de vitesse du premier ordre paraît douteuse. De plus, si l'équation d'Elovich est prise en considération, son interprétation possible par une variation de l'énergie d'activation au cours de la réaction, interdit de fixer une seule valeur à cette grandeur pendant le cours complet d'une expérience.

Aucune de ces incertitudes ne restreint la signification physique des informations cinétiques recueillies au temps zéro. La constante de vitesse d'ordre 0,2, assimilable à une vitesse spécifique étant donné la quantité constante de catalyseur mise en oeuvre, est aisément calculée à partir de la vitesse et de la pression initiales.

La Figure 31 représente la transformée linéaire d'Arrhénius pour des températures de 21, 35, 45 et 55°C. La mesure de la pente conduit à une énergie initiale d'activation de 2 kcal/mole. Cette valeur très faible est en accord avec les travaux de différents auteurs (12) (29) (43) relatifs à la réaction dans le domaine des basses températures.

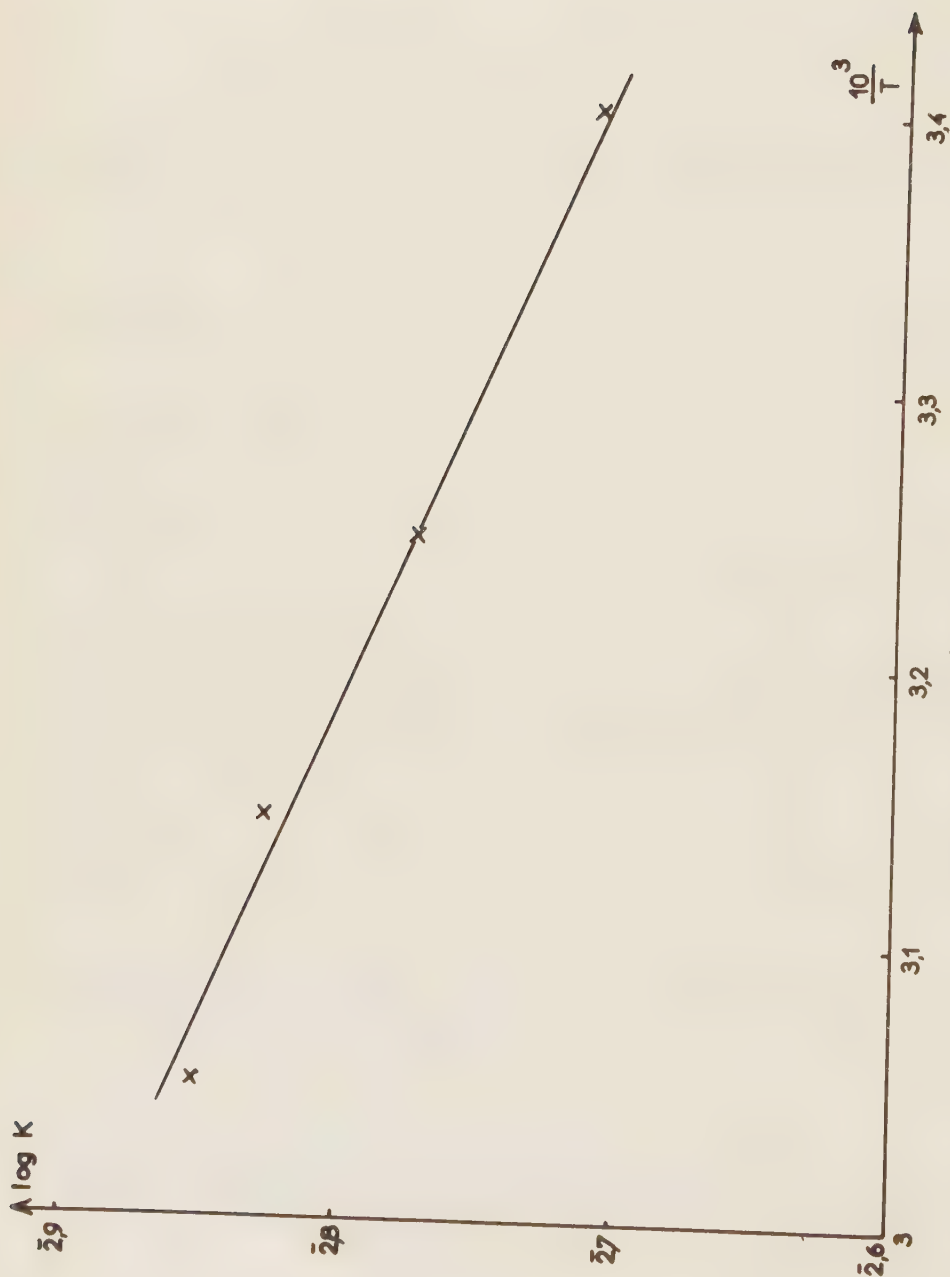


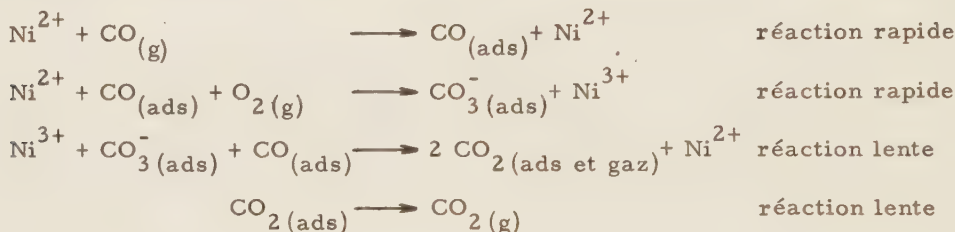
Fig. 31
Transformée linéaire d'Arrhenius

Ce résultat est à première vue incompatible avec l'hypothèse avancée précédemment (Chapitre V) suivant laquelle la désorption du gaz carbonique pourrait constituer l'étape la plus lente du processus réactionnel. S'il en était ainsi, l'énergie d'activation devrait être du même ordre de grandeur que la chaleur d'adsorption de CO_2 , c'est-à-dire de 30 kcal/mole (3).

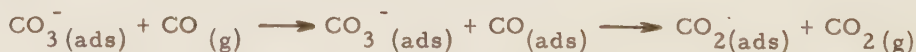
Cependant, WINTER (12) a montré que les deux faits étaient conciliables en admettant la désorption d'une molécule de gaz carbonique par interaction coopérative avec une molécule d'oxyde de carbone récemment adsorbée. L'énergie d'activation du phénomène global peut être alors très voisine de zéro. Les résultats thermochimiques de GRAVELLE (3) sont en parfait accord avec cette hypothèse.

6 - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION

En tenant compte des résultats cinétiques, des mesures électriques et des travaux antérieurs (1) (3) (4) (7), le mécanisme suivant est avancé :



Nous proposons cette dernière réaction comme étape de vitesse déterminante. Cependant, la possibilité d'une limitation par l'interaction, en phase adsorbée, entre CO et CO_3^- n'est pas à exclure totalement. Cette réaction influe en effet sur la concentration du gaz carbonique en phase adsorbée et par suite sur sa vitesse de désorption. La grande activité des catalyseurs régénérés, ou activés dans l'oxygène, pourrait provenir d'une énergie de liaison plus faible du complexe $\text{CO}_3^-(ads)$ avec la surface facilitant sa destruction par l'oxyde de carbone, ou encore d'une désorption plus rapide du gaz carbonique par suite d'une diminution de sa chaleur d'adsorption. La désorption de CO_2 par interaction coopérative avec une molécule d'oxyde de carbone (hypothèse de WINTER), peut se traduire par l'équation :



Ce mécanisme n'est pas infirmé par des investigations sur l'oxyde de nickel dopé. L'addition de lithium ou de gallium ne modifie pas la vitesse de réaction (58). Ce résultat est logique si l'étape de vitesse déterminante n'implique pas de transfert électronique, mais dépend seulement de la désorption coopérative de CO_2 .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au contact de l'oxyde de nickel. L'étude cinétique sous faible pression (3 mm Hg) a été effectuée au voisinage de la température ambiante. Des renseignements sur les phénomènes de chimisorption des réactifs et du produit de la réaction ont été recherchés en raison de leur intérêt certain pour cette investigation. Afin de préciser une technique expérimentale courante, le principe de la méthode B. E. T. de détermination des surfaces spécifiques a été discuté lors de l'emploi du krypton comme adsorbat.

Le krypton possède certains avantages sur l'azote, gaz généralement utilisé. Sa faible pression de vapeur à -195°C permet la mesure volumétrique des petites surfaces et son inertie chimique totale assure l'absence de toute chimisorption. D'autre part, pour les déterminations gravimétriques, aucune correction de poussée sur la nacelle porte-échantillon n'est à effectuer étant donné les faibles pressions mises en œuvre. Les inconvénients de cette technique proviennent de la nature solide du krypton à -195°C . La définition de la tension de vapeur saturante et de l'aire occupée par un atome adsorbé est délicate et les valeurs de ces grandeurs rencontrées dans la littérature sont relativement dispersées. De plus, les transformées linéaires selon l'équation B. E. T. de l'isotherme présentent parfois une certaine courbure. La majorité des auteurs conseillent l'utilisation de la tension de vapeur saturante du liquide surfondu, qui conduit habituellement aux meilleures droites. La valeur de l'aire d'encombrement d'un atome la plus couramment employée, dans ces conditions, est $19,5 \text{ \AA}^2$. Il est parfois utile de la vérifier par comparaison avec les résultats fournis par une autre technique de mesure des surfaces spécifiques.

Les investigations cinétiques relatives à la chimisorption des trois gaz de la réaction par l'oxyde de nickel ont mis en évidence l'existence d'une adsorption pratiquement instantanée, plus ou moins importante, suivie d'un phénomène lent. La totalité, ou une large fraction, de la quantité rapidement fixée ne se désorbe pas par mise sous vide de l'échantillon à la température de l'expérience, ce qui démontre le caractère semi-irréversible des chimisorptions. Dans le cas de l'oxyde de carbone, les résultats expérimentaux vérifient l'équation d'Elovich.

L'étude cinétique de la réaction a montré un accroissement de l'activité du catalyseur par régénération à 200°C sous vide. Après quatre ou cinq expériences, suivies chacune d'une régénération, l'activité maximale est atteinte. Elle reste sensiblement constante pour tous les essais ultérieurs, à condition de régénérer le solide après chacun d'eux. La plupart des résultats expérimentaux mentionnés concernent le catalyseur d'activité constante.

L'ordre global un, observé en cours de réaction, ne pouvant être attribué à l'un ou l'autre des réactifs, il est vraisemblable qu'un processus perturbateur intervient au cours d'évolution. Les informations cinétiques recueillies à l'instant initial conduisant à un ordre global et des ordres partiels sensiblement nuls au temps zéro, la diminution de la vitesse de réaction au cours du temps a été attribuée principalement à un phénomène d'autoinhibition par le gaz carbonique.

Les résultats d'expériences faisant appel à la présence de gaz carbonique à l'état adsorbé ou en phase gazeuse confirment cette hypothèse. L'augmentation de l'ordre global en cours de réaction, enregistrée lorsque l'élimination de la phase gazeuse du gaz carbonique engendré est incomplète, démontre le caractère apparent de la valeur un observée dans des conditions expérimentales particulières. La variation de l'ordre consécutive à une modification du rapport de la quantité de réactifs à la masse du catalyseur en fournit une preuve supplémentaire.

La mesure de la résistance de l'oxyde de nickel pendant la catalyse a mis en évidence la saturation de la surface, dès l'instant initial, en gaz ou en complexe adsorbé avec échange électronique. Ces études ont également démontré la nature semiconductrice de type p, c'est-à-dire avec un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie, des catalyseurs régénérés. Il est peu probable cependant que l'oxygène excédentaire soit responsable de l'activité catalytique accrue des solides régénérés.

Un mécanisme réactionnel faisant appel à la destruction du complexe CO_3^- (ads) par l'oxyde de carbone adsorbé avec formation de CO_2

est avancé, l'étape lente de ce processus étant constituée par la désorption du gaz carbonique ou par l'interaction préalable entre CO_3^- et CO en phase adsorbée. La différence de réactivité entre les catalyseurs fraîchement préparé et régénéré peut s'expliquer par une désorption plus rapide du produit de la réaction ou par une destruction plus facile du complexe intermédiaire à la suite d'une modification des propriétés superficielles conduisant à des liaisons gaz-surface moins énergiques.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI, P. RUE,
Adv.in Catalysis, 9, 458, 1957.
- (2) R.P. MARCELLINI, R.E. RANC, S.J. TEICHNER,
Actes du I^{er} Congrès de Catalyse, 289, Paris (1960).
- (3) P.C. GRAVELLE, Communic. Sect. Lyonnaise Soc. Chim. de France,
5-5-1961 ; Thèse, Lyon, à paraître.
- (4) M. COURTOIS, S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys., 59, 272, 1962.
M. COURTOIS, S.J. TEICHNER, J. of Catalysis, 1, 121, 1962.
- (5) J.W. McBAIN, A.M. BAKR, J. amer. chem. Soc., 48, 690, 1926.
- (6) B.M. ARGHIROPOULOS, Thèse Ing. -Doct., Lyon 1962.
- (7) R. MARCELLINI, Thèse Ing. -Doct., Lyon 1959.
- (8) W. JOST, Diffusion in Solide, Liquids, Gases, E. Hutchinson, P. Van
Dysselberghe Ed., Academic Press New-York, 1960.
- (9) S. CHAPMAN, T.G. COWLING, The mathematical theory of non uniform
gases, Cambridge University Press, London (1939).
- (10) S.Z. ROGINSKY, T.F. TSELLINSKAYA, Zh. fiz. Khim. URSS, 22, 1360,
1948.
- (11) N.P. KEIER, G.I. CHIZHIKOVA, Dokl. Akad. Nauk. URSS, 4, 830, 1958.
- (12) E.R.S. WINTER, J. chem. Soc., 1950, 1170.
G. HOUGHTON, E.R.S. WINTER, J. chem. Soc., 1954, 1509.
E.R.S. WINTER, J. chem. Soc., 1955, 2726.
- (13) P. PERIO, M.C. GAUGUET, C. PIEKARSKI, Rap. C.E.A.,
CP/58-139 /CP/MLL.

- (14) S. J. TEICHNER, J. A. MORRISON, Trans. Farad. Soc., 51, 961, 1955.
- (15) A. MERLIN, S. J. TEICHNER, C. R. Acad. Sci., 236, 1892, 1953.
Bull. Soc. chim., 1953, 914.
- (16) K. L. MAMPEL, Zeit. physik. Chem., A 187, 43, 235, 1940.
- (17) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, J. amer. chem. Soc., 60, 309, 1938.
- (18) R. A. BEEBE, J. B. BECKWITH, J. M. HONIG,
J. amer. chem. Soc., 67, 1554, 1945.
- (19) R. A. W. HAUL, Angew. Chem. Dtsch., 68, 238, 1956.
- (20) A. J. ROSENBERG, J. amer. chem. Soc., 78, 2929, 1956.
- (21) K. S. W. SING, D. SWALLOW, J. appl. Chem., 10, 171, 1960.
- (22) P. J. MALDEN, J. D. F. MARSH, J. Phys. Chem., 63, 1309, 1959.
- (23) J. M. THOMAS, Nature G. B., 189, 134, 1961.
- (24) G. L. GAINES Jr., J. Phys. Chem., 61, 1408, 1957.
G. L. GAINES Jr., C. P. RUTKOWSKI, J. Phys. Chem., 62, 1521, 1958.
G. L. GAINES Jr., J. Phys. Chem., 62, 1526, 1958.
G. L. GAINES Jr, P. CANNON, J. Phys. Chem., 64, 997, 1960.
G. L. GAINES Jr, P. CANNON, Nature G. B., 190, 340, 1961.
- (25) J. M. HAYNES, J. Phys. Chem., 66, 182, 1962.
- (26) V. DANES, J. NOVAKOVA, Coll. Czechosl. Chem. Communic., 24, 874, 1959.
- (27) J. J. MEIHUIZEN, C. A. CROMMELIN, Physica, 4, 1, 1937.
- (28) W. H. KEESOM, J. MAZUR, J. J. MEIHUIZEN, Physica, 2, 669, 1935.
- (29) R. M. DELL, F. S. STONE, Trans. Farad. Soc., 50, 501, 1954.
- (30) Ya. ZELDOVICH, Acta Physicochim. URSS, 1, 449, 1934.
- (31) S. Z. ROGINSKY, Ya ZELDOVICH, Acta Physicochim. URSS, 1, 554, 595, 1934.
- (32) S. Yu. ELOVICH, G. M. ZHABROVA, Zh. fiz. Khim. URSS, 13, 1761, 1775, 1939.
- (33) H. A. TAYLOR, N. THON, J. amer. chem. Soc., 74, 4169, 1952.
- (34) M. J. D. LOW, Chem. Rev., 60, 267, 1960.
- (35) S. Z. ROGINSKY, T. F. TSELLINSKAYA, Zh. fiz. Khim. URSS, 21, 919, 1947.

- (36) H.J. ENGELL, K. HAUFFE, Zeit.für Elektrochem., 57, 762, 1953.
- (37) N.P. KEIER, L.N. KUTSEVA, Dokl.Akad.Nauk. URSS, 117, 681, 1957.
- (38) N.N. SEMENOFF, Chemical Kinetics and Chain Reactions, p. 264.
Clarendon Press, Oxford 1935.
- (39) F.S.STONE, Chemistry of the solid state, p. 399, W.E. Garner Ed.
Academic Press New-York, 1955.
- (40) J.K. DIXON, J.E. LONGFIELD, Catalysis, 7, 281, 1960.
- (41) C. WAGNER, K. HAUFFE, Zeit.für Elektrochem., 44, 72, 1938.
- (42) W.E. GARNER, F.S. STONE, P.F. TILEY, Proc.Roy.Soc.,
A 197, 294, 1949. ; A 211, 472, 1952.
- (43) G. PARRAVANO, J.amer.chem.Soc., 75, 1448, 1452, 1953.
- (44) G.M. SCHWAB, J. BLOCK, Zeit.physik.Chem.NF, 1, 42, 1954.
J.chim.Phys., 51, 664, 1954.
- (45) G. PARRAVANO, M. BOUDART, Adv.in Catalysis, 7, 47, 1955.
- (46) N.P. KEIER, S.Z. ROGINSKY, I.S. SAZONOVA,
Dokl.Akad.Nauk.URSS, 106, 859, 1956.
Izvest.. Akad.Nauk. URSS Ser.fiz., 21, 183, 1957.
- (47) A. CIMINO, E. MOLINARI, G. ROMEO, Zeit.physik.Chem.NF.,
16, 101, 1958.
- (48) M.E. DRY, F.S. STONE, Disc.Farad.Soc., 28, 192, 1959.
- (49) E.R.S. WINTER, Disc.Farad.Soc. (General Discussion), 28, 213, 1959.
- (50) I. MATSUURA, Y. KUBOKAWA, O. TOYAMA, Nippon Kagaku Zasshi,
81, 1003, 1960.
- (51) A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER, J. SLOCZYNSKI,
Zeit.physik .Chem. N.F., 24, 345, 1960.
Communic. Congrès IUPAC Munich, Sept. 1959.
- (52) A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER, J. SLOCZYNSKI,
Trans.Farad.Soc., 58, 166, 1962.
- (53) R.P. EISCHENS, W.A. PLISKIN, Adv. in Catalysis, 9, 662, 1957.
10, 1, 1958.
- (54) P. RUE, Thèse Lyon (à paraître).
- (55) H.A. TAYLOR, N. THON, J.amer.chem.Soc., 75, 2747, 1953.
H.A. TAYLOR, Ann.New-York Acad.Sci., 58, 798, 1954.
H.A. TAYLOR, Peter C.Reilly Lectures in Chemistry, Vol. XII,
Univ. of Notre-Dame Press (1956).

- (56) M. LETORT, J. chim. Phys., 34, 206, 265, 1937.
(57) K. HAUFFE, Adv. in Catalysis, 7, 213, 1955.
(58) J. COUE, Thèse Lyon (à paraître).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
1 - Techniques expérimentales	3
2 - Matières premières.	10
<u>CHAPITRE II</u>	
DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES PAR ADSORPTION DE KRYPTON.	13
<u>CHAPITRE III</u>	
ADSORPTION CHIMIQUE PAR L'OXYDE DE NICKEL DES GAZ DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.	17
<u>CHAPITRE IV</u>	
ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE.	
1 - Travaux antérieurs	27
2 - Résultats expérimentaux.	37
<u>CHAPITRE V</u>	
AUTOINHIBITION ET MECANISME DE LA REACTION CATALYTIQUE.	
1 - Autoinhibition de la réaction.	56
2 - Influence de la masse du catalyseur	66
3 - Conductivité de l'oxyde de nickel durant la réaction d'oxydation.	71

	Pages
4 - Etude de l'adsorption et de la réaction au contact de l'oxyde de nickel traité par les réactifs avant l'expérience.	76
5 - Energie d'activation de la réaction d'oxydation.	85
6 - Mécanisme de la réaction d'oxydation.	88
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	89
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	93

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
METHODES DE SEPARATION DES ISOTOPES DU CARBONE.

Vu :

Les Membres du Jury :

M. PRETTRE
S. TEICHNER
Ch. EYRAUD
E. ROTH

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 6 Mars 1963

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

LMD
99, Av. de Saxe, LYON
Dépôt Légal - Mars 1963

LMD
99, Av. de Saxe, LYON